

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

**INTERACCIONES HIPERFINAS EN EL
SISTEMA $\text{BaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$**

Alejandro Pedro Ayala
TESIS DOCTORAL

Director : Dr. Alberto López García

Lugar de Trabajo:

Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

Agosto de 1995

a Manet

a Luana

Indice

Introducción	1
Capítulo I : El titanato de bario	
Introducción	3
El titanato de bario	5
Estructura cristalina del titanato de bario	5
Teoría macroscópica y dominios	10
Efecto del reemplazo de cationes en BaTiO ₃	12
Resultados previos de interacciones hiperfinas en BaTiO ₃	15
Referencias	19
Capítulo II : Teoría de las correlaciones angulares perturbadas	
Factor de perturbación	21
Interacción cuadrupolar eléctrica	24
Efecto de una distribución en el campo hiperfino	27
Función de distribución de Gauss	28
Función de distribución de Lorentz	29
Referencias	30
Capítulo III : Método experimental	
Dispositivo experimental	31
Espectros de coincidencias	33
Análisis de datos	34
Un ejemplo del método de análisis	36
La sonda ¹⁸¹ Ta	37
Referencias	40
Capítulo IV : Discusión sobre los factores de perturbación para campos distribuidos.	
Introducción	41

Resultado de los ajustes	43
Incertezas experimentales	46
Distribuciones lorentzianas	50
Conclusiones	53
Referencias	53
Capítulo V : Medidas de difracción de rayos x y correlaciones angulares en $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$.	
Síntesis	54
Difracción de rayos x	54
Correlaciones angulares perturbadas	55
Resultados	56
Referencias	69
Capítulo VI : Discusión	
Difracción de rayos x	70
Daño por radiación	71
Gradiente de campo eléctrico	74
Referencias	80
Capítulo VII : Resonancia magnética nuclear	
Introducción	81
Experimental	84
Resultados	84
Referencias	90
Capítulo VII : Conclusiones	91
Apéndice A : Definiciones	93
Apéndice B : Expresiones analíticas de $\sigma_n(k_1, k_2, N_1, N_2)$	94
Apéndice C : Programa para ajustar espectros PAC	98

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de la primer perovskita ferroeléctrica (BaTiO_3 en 1945) una gran parte de los estudios en el campo de la ferroelectricidad se realizaron sobre estos compuestos. Esto no es casual, ya que desde el punto de vista académico estos compuestos permiten estudiar el fenómeno de la ferroelectricidad sobre un sistema cristalino simple. Además, el hecho de que sean de fácil preparación y estables los hace muy útiles en las aplicaciones tecnológicas que requieran de esta propiedad. Otra característica interesante es su respuesta ante la presencia de dopantes, estos modifican las propiedades del ferroeléctrico de tal manera que es posible "diseñar" un compuesto con la características que se necesitan.

La característica principal de los compuestos ferroeléctricos es la presencia de una polarización eléctrica espontánea en alguna región de temperaturas. Además, esta polarización puede ser reorientada aplicando un campo eléctrico externo. El gradiente de campo eléctrico al cual están sometidos los núcleos del compuesto está íntimamente relacionado con la distribución de cargas del cristal, y por consiguiente a la polarización eléctrica. A raíz de ello las técnicas para medir los campos hiperfinos permiten observar el comportamiento de la red desde un punto de vista microscópico.

El objetivo de esta Tesis es utilizar técnicas hiperfinas para estudiar el sistema $\text{BaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$. Centraremos nuestra atención en compuestos de la forma $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ con concentraciones de Hf no mayores a 0.20. Esta elección es consecuencia de que en el otro extremo del diagrama ($x \sim 1$) la propiedades están determinadas por el hafniato de bario que es paraeléctrico en todo el rango de temperaturas.

En primer lugar utilizaremos medidas de Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC) sobre muestras policristalinas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. Esta técnica permite realizar una medida directa del gradiente de campo eléctrico (EFG) sobre el núcleo sonda, que en nuestro caso será ^{181}Ta obtenido por el decaimiento β^- del ^{181}Hf . Analizaremos la dependencia del EFG así obtenido con la temperatura de la muestra y la concentración de Hf.

Otra técnica muy útil para la determinación del EFG es la Resonancia Magnética Nuclear (NMR). Realizaremos medidas NMR sobre monocristales de BaTiO_3 para determinar el EFG que actúa sobre los núcleos de Ba y su dependencia a través de la transición cúbica a tetragonal. Otra

característica interesante de los ferroeléctricos es su habilidad de formar dominios con diferentes orientaciones de la polarización. En los monocristales estudiados a través de NMR es posible observar estos dominios, además del efecto que tienen sobre la transición de fase.

El contenido de esta tesis es el siguiente :

En el Capítulo I haremos una breve descripción de las propiedades del BaTiO_3 , su diagrama de fases, estructuras cristalinas y el efecto de los dopantes sobre ellos. En este capítulo también nos referiremos a los estudios realizados previamente sobre este compuesto por técnicas hiperfinas.

En el Capítulo II daremos una descripción de la teoría de las correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo y obtendremos las ecuaciones necesarias para analizar los espectros medidos.

En el Capítulo III nos referiremos al método experimental. Describiremos el equipo utilizado para la adquisición de los espectros y el método de análisis de los mismos. Además, introduciremos algunas modificaciones al tratamiento de los datos experimentales.

En el Capítulo IV discutiremos los modelos utilizados para analizar espectros PAC provenientes de compuestos en donde los valores del EFG están sujetos a distribuciones. Para realizar esto generaremos numericamente espectros PAC con distribuciones en el EFG y los analizaremos del modo usual. De esta manera, determinaremos la correlación entre los parámetros reales del espectro y los obtenidos del análisis.

En el Capítulo V presentaremos los resultados obtenidos mediante difracción de rayos x y correlaciones angulares en las muestras policristalinas de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$, y en el capítulo VI discutiremos estos resultados analizando la dependencia de los parámetros medidos con la temperatura y la concentración de Hf.

En el Capítulo VII haremos un breve resumen del efecto del acoplamiento cuadrupolar en las líneas de resonancia magnética nuclear. Luego mostraremos los resultados de medidas NMR en función de la temperatura tomadas en monocristales de BaTiO_3 .

El capítulo final estará dedicado a las conclusiones de esta Tesis.

Capítulo I : El titanato de bario

1.1 Introducción

A principios de siglo se conocían muchos compuestos con una polarización eléctrica espontánea dependiente de la temperatura (piezoelectricidad) o de la presión aplicada (piezoelectricidad). Sin embargo, no fue hasta 1920 que Valasek¹ observó que la polarización eléctrica en la sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) podía ser reorientada aplicando un campo eléctrico, descubriendo de esta manera la *ferroelectricidad*. La sal de Rochelle tiene una fase ferroeléctrica entre -18°C y 24°C . Una vez conocida la existencia de la ferroelectricidad fueron descubiertos muchos compuestos con esta propiedad, el fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) y las sales de amonio (tipificadas por $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$) son algunos de los más conocidos. Todos estos compuestos siguen siendo piezoeléctrico por encima de la temperatura de transición (fase prototipo). Precisamente sus propiedades piezoeléctricas determinaron sus aplicaciones tecnológicas a mediados de siglo, por ejemplo fueron utilizados como transductores de sonido en los detectores de submarinos de la Segunda Guerra Mundial. Durante este período se pensaba que la ferroelectricidad estaba asociada a los puentes de hidrógenos presentes en todos los compuestos. Esta teoría excluyó a los óxidos de la búsqueda de nuevos ferroeléctricos hasta 1945, cuando, en la búsqueda de nuevos dieléctricos para reemplazar a la mica, se encontraron fases ferroeléctricas en el titanato de bario, BaTiO_3 (Wul y Goldman)².

El descubrimiento del titanato de bario produjo un cambio abrupto en el estudio de la ferroelectricidad. Al no tener hidrógenos se descartaron las hipótesis que se utilizaban en ese momento. Además posee una estructura cristalina simple (la sal de Rochelle tiene 112 átomos por celda unidad) con una fase prototipo que no es piezoeléctrica (*fase paraeléctrica*), es ferroeléctrico a temperatura ambiente y tiene tres fases con esta propiedad dependiendo de la temperatura. Estas características no se habían observado en los compuestos anteriores y obligaron a replantear los modelos teóricos.

A partir del descubrimiento del titanato de bario, la búsqueda de nuevos ferroeléctricos se dirigió hacia la familia de compuestos conocidos como *perovskitas*, llamados así por el mineral de ese nombre CaTiO_3 . En la actualidad, las perovskitas ferroeléctricas son los principales compuestos utilizados en las aplicaciones tecnológicas y son motivo de constante estudio desde el punto de vista académico. Algunas de las más importantes son KNbO_3 , LiTaO_3 , PbTiO_3 ,

SrTiO_3 , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, etc.

La estructura cristalina de la perovskita perfecta es muy simple. Con una fórmula general ABO_3 , los cationes A (con valencia +1,+2 o +3) se encuentran en la vértices de un cubo (Figura 1), los B (+5, +4 o +3 respectivamente) en el centro del cuerpo y los oxígenos en los centros de las caras. Esta distribución de cargas permite representar la perovskita como una juxtaposición de dos tipos de poliedros: cuboctaedros AO_{12} formados por ocho caras cuadradas y 6 triangulares, y octaedros BO_6 (Figura 1).

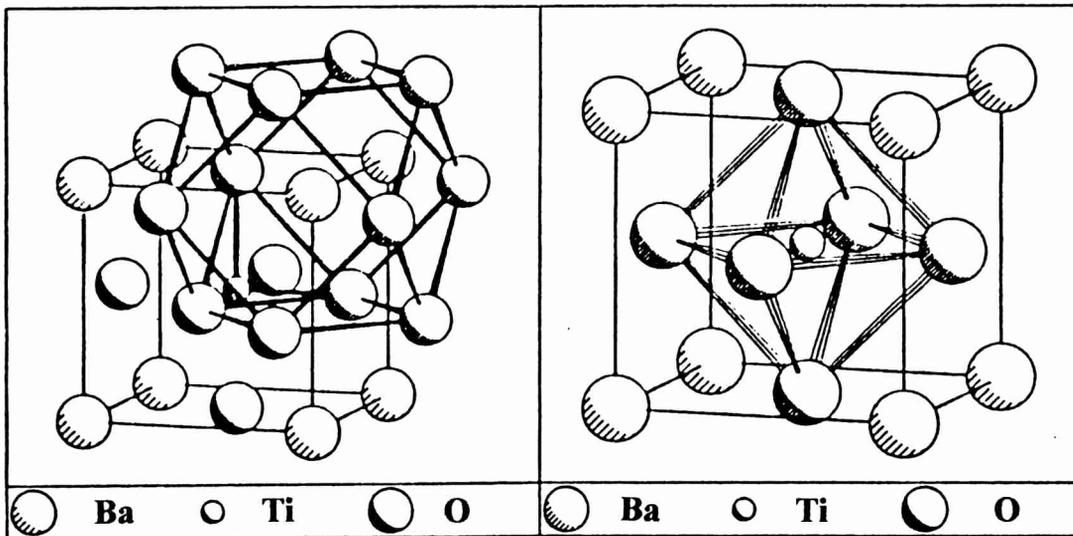


Figura 1: Estructura cristalina de la perovskita, en donde se muestran los cuboctaedros AO_{12} (a) y los octaedros BO_6 (b).

Son pocas las perovskitas que poseen la estructura ideal a temperatura ambiente, aún el CaTiO_3 tiene una celda distorsionada. Sin embargo, muchas hacen transiciones de fase a esa estructura al aumentar la temperatura. Precisamente las distorsiones son las que dan lugar a la ferroelectricidad, ya que la perovskita ideal no puede tener esta propiedad debido a que su estructura es *centrosimétrica* (Ver apéndice A).

Las distorsiones que llevan a la pérdida del centro de simetría y la aparición de propiedades polares pueden ser de dos tipos. Por un lado el catión B se desplaza del centro del octaedro del tal manera que produce un momento dipolar. De modo independiente, los grupos BO_6 pueden inclinarse respecto de los ejes de la perovskita ideal produciendo el mismo efecto.

1.2 El titanato de bario

El titanato de bario tiene tres fases ferroeléctricas sucesivas a partir de su fase prototipo que es paraeléctrica. Las transiciones entre dichas fases son acompañadas por un cambio en la dirección y el módulo de la polarización espontánea. La figura 2 muestra su variación con la temperatura medida por Merz ³ en un cristal de BaTiO₃ en la dirección [100] de la base determinada por la celda cúbica.

Por encima de 393 K, el BaTiO₃, muestra su fase paraeléctrica con la estructura de la perovskita (grupo puntual $m3m$). Debajo de esta temperatura transforma a una estructura tetragonal ($4mm$), la que mantiene hasta 278 K en donde pasa a ortorrómbica ($mm2$) y por último, a temperaturas menores que 183 K, es romboédrica ($3m$). Las tres transiciones de fase son de primer orden y la dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica muestra discontinuidades. Con temperaturas mayores que T_c (393 K), la constante dieléctrica sigue una ley de Curie-Weiss, $\epsilon = C/(T-T_0)$ con $T_0 < T_c$.

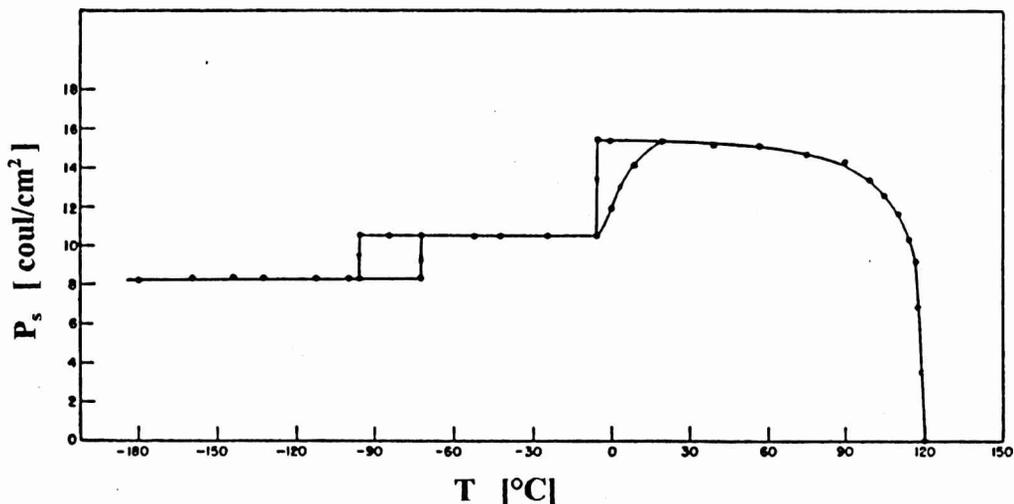


Figura 2: Polarización espontánea medida a lo largo de la dirección [100] de la celda pseudo-cúbica como función de la temperatura ³.

1.3 Estructura cristalina del BaTiO₃

Desde su descubrimiento, el titanato de bario, se transformó en uno de los ferroeléctricos

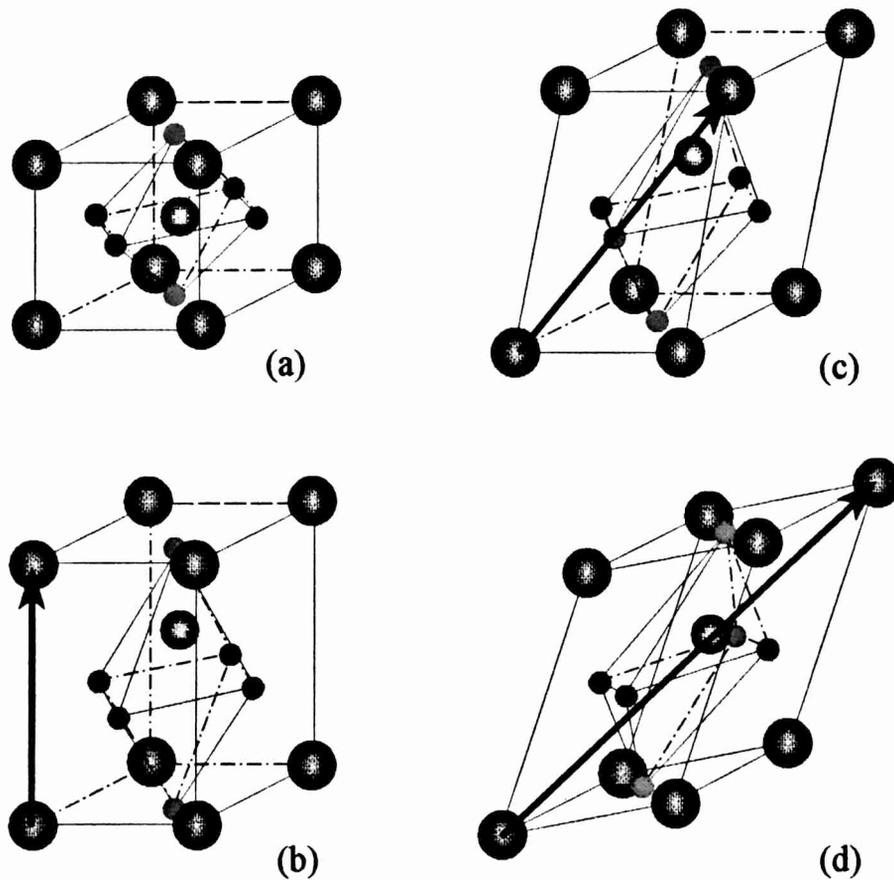


Figura 3: Estructura cristalina de las distintas fases del BaTiO₃. (a) Cúbica, (b) Tetragonal, (c) ortorrómbica y (d) romboédrica. La flecha indica la dirección de la polarización.

más estudiados. Debido a que las distorsiones de la celda cúbica originan la ferroelectricidad, se realizaron numerosos trabajos para determinar la estructura cristalina de cada una de sus fases. A continuación presentamos las estructuras de cada de ellas :

Fase cúbica :

Como describimos antes, la fase cúbica del BaTiO₃ tiene una estructura tipo perovskita (Figura 3a) ⁴, donde los átomos ocupan las posiciones dadas en la siguiente tabla:

Grupo espacial : $Pm\bar{3}m (O_h)$			
Parámetros de celda : $a = 4.031 \text{ \AA}$ volumen = 65.499 \AA^3			
Átomo	x	y	z
Ba	0	0	0
Ti	1/2	1/2	1/2
O	1/2	1/2	0

Fase tetragonal :

La transición de fase para-ferroeléctrica es acompañada por un estiramiento de la celda cúbica a lo largo del eje [001] (distorsión tetragonal) y con ello la reducción de la simetría de la celda de $m\bar{3}m (O_h)$ a $4mm (C_{4v})$. Debido a la distorsión tetragonal, el titanio y los oxígenos se desplazan de la posición $z=1/2$ en sentidos contrarios. Esto produce la pérdida del centro de simetría y ocasiona la polarización en la dirección [001] (Figura 3b).

La estructura de la fase tetragonal ha sido estudiada extensamente por difracción de rayos X y difracción de neutrones⁵⁻⁶. Kwei *et al.*⁶ determinaron, por difracción de neutrones, la siguiente estructura a 300 K :

Grupo espacial : $P4mm (C_{4v})$				
Parámetros de celda : $a = 3.9909, \text{ \AA}$, $b = 4.0365, \text{ \AA}$, volumen = $64.271_{14} \text{ \AA}^3$				
Átomo	x	y	z	
Ba	0	0	0	
Ti	1/2	1/2	$1/2 + \Delta z_{Ti}$	$\Delta z_{Ti} = 0.0224_6$
O ₁	1/2	1/2	Δz_{O1}	$\Delta z_{O1} = -0.0244_4$
O ₂	1/2	0	$1/2 + \Delta z_{O2}$	$\Delta z_{O2} = -0.0105_9$

Fase ortorrómbica

Debajo de 278 K, la celda del BaTiO₃, se alarga en la dirección [011] respecto de su fase cúbica, dando origen a una celda pseudo-monoclínica. Esta celda es mejor representada por una estructura ortorrómbica ya que se origina un eje doble a lo largo de las diagonales de las caras. Para poder describir esta fase con un grupo ortorrómbico es necesario construir una nueva celda que contenga el eje doble y un plano de reflexión. La celda ortorrómbica se obtiene con el eje c' paralelo al eje doble y, los ejes a' y b' , perpendiculares a los planos de reflexión (Figura 4).

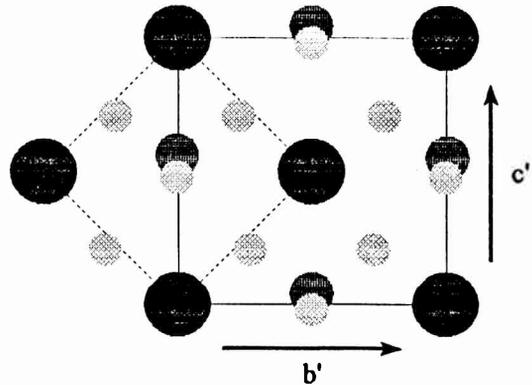


Figura 4: Proyección de la celda ortorrómbica en el plano (100). La línea de puntos corresponde a la base cúbica.

La estructura de esta fase, determinada por difracción de neutrones, está caracterizada a 230 K ^{6,7} por los siguientes parámetros :

Grupo espacial : $Amm2 (D_{2h})$				
Parámetros de celda : $a = 3.9841_3 \text{ \AA}$, $b = 5.6741_3 \text{ \AA}$, $c = 5.6916_5 \text{ \AA}$ volumen = 128.66_3 \AA^3				
Átomo	x	y	z	
Ba	0	0	0	
Ti	1/2	0	$1/2 + \Delta z_{Ti}$	$\Delta z_{Ti} = 0.0079_8$
O ₁	0	0	$1/2 + \Delta z_{O1}$	$\Delta z_{O1} = -0.0146_6$
O ₂	1/2	$1/4 + \Delta y_{O2}$	$1/2 + \Delta z_{O2}$	$\Delta y_{O2} = 0.0044_3$ $\Delta z_{O2} = -0.0189_4$

Fase romboédrica :

Al alcanzar los 180 K, el titanio y los oxígenos se desplazan, en sentidos contrarios, en la

dirección [111] de la celda cúbica original. Esto produce un cambio de fase a una estructura romboédrica, con el vector polarización sobre su diagonal mayor (Figura 3d).

Un análisis de difracción de neutrones permite caracterizar esta fase mediante los siguientes parámetros a 170 K ⁶ :

Grupo espacial : $R3m (C_{3v}^5)$				
Parámetros de celda : $a = 4.0041_3 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.852_1^\circ$, volumen = $64.196_{12} \text{ \AA}^3$				
Átomo	x	y	z	
Ba	0	0	0	
Ti	$1/2 + \Delta x_{Ti}$	$1/2 + \Delta x_{Ti}$	$1/2 + \Delta x_{Ti}$	$\Delta x_{Ti} = -0.0140_4$
O	$1/2 + \Delta x_O$	$1/2 + \Delta x_O$	$1/2 + \Delta z_O$	$\Delta x_O = 0.0084_4$ $\Delta z_{O2} = 0.0185_3$

Aunque se han realizado determinaciones precisas de las posiciones atómicas en cada fase, la presencia de dispersión difusa de rayos x sugiere la posibilidad de que exista desorden. Basados en esta evidencia, Comès *et al* ⁸ proponen que la posición del ión central es el promedio entre un número de desplazamientos equivalentes en la dirección <111> que varía en cada fase. Según este modelo en la fase cúbica hay ocho posiciones equivalentes, cuatro en la tetragonal, dos en la ortorrómbica y una en la romboédrica; siendo está la única fase ordenada. Según esta descripción el desorden es estático, formándose cadenas de celdas con los átomos desplazados en cada una de las direcciones. Sin embargo, este modelo por si solo no describe anomalías observadas en estudios de reflectividad infrarroja y espectroscopía Raman que no pueden ser explicadas por el modelo de modos blandos (modelo desplazativo). Sokoloff *et al.* ⁹ salvan esta situación agregándole a los cationes B la posibilidad de saltar entre las distintas posiciones. Para ello describen los ocho sitios posibles de la celda cúbica como pozos de potencial idénticos entre los que se mueve el catión B. En las fases ferroeléctricas, solamente son iguales los pozos vecinos en las direcciones perpendiculares a la polarización, así se producirán comportamientos distintos según los saltos se produzcan entre pozos equivalentes o no.

1.4 Teoría macroscópica y Dominios

Si bien la piroelectricidad ha sido conocida por mucho tiempo, debido a la habilidad de estos materiales de atraer objetos cuando son calentados, los ferroeléctricos fueron descubiertos mucho tiempo después. La principal razón por la que pasaron desapercibidos es la facilidad que tienen de formar *dominios* con diferentes orientaciones de la polarización llevando a que la polarización neta sea mucho menor que la de los piroeléctricos o piezoeléctricos.

Antes de describir las estructuras de los dominios en el titanato de bario daremos una breve descripción de la teoría macroscópica de la ferroelectricidad. Este método consiste en asumir que la misma expresión funcional para la energía libre del compuesto es capaz de describir las fases polares y no polares. Esta teoría fue propuesta por Mueller¹⁰ en 1940 y perfeccionada por Ginzburg (1949)¹¹ y Devonshire (1954)¹², quienes se refirieron específicamente al BaTiO₃ debido a la cantidad de datos experimentales existentes sobre este compuesto. Utilizando como parámetro de orden la polarización eléctrica la energía libre del cristal puede escribirse de la siguiente forma :

$$F(P_i, P_{ij}, \eta_{kl}) = F_L(P_i) + F_{el}(\eta_{kl}) + F_e(P_i, \eta_{kl}) + F_G(P_{ij}) \quad (1)$$

el primer término es la energía libre propuesta por Devonshire y está dada por :

$$F_L(P_i) = \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)^2 + \alpha_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \alpha_{112}[P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 \quad (2)$$

donde α_{11} es negativo para describir una transición de primer orden, además es usual asumir que α_1 depende linealmente con la temperatura, $\alpha_1 = \alpha_0 (T - T_0)$. El segundo término de (1) da la energía elástica del sistema en términos del tensor de tensiones η_{kl} , que sirve como parámetro de orden secundario. F_e representa el acoplamiento entre los parámetros de orden primario y secundario, y F_G da los gradientes de energía a partir de las derivadas parciales de la polarización.

Para obtener las distintas fases del BaTiO₃ es necesario minimizar la energía libre respecto de los parámetros de orden primario y secundario. En particular, para la transición cúbica a tetragonal se obtienen cuatro rangos de temperatura con características diferentes¹³ :

(a) $T > T_0^+$: Donde T_0^+ es el límite de estabilidad de la fase tetragonal, sobre esta temperatura sólo existe la fase cúbica. En esta región $P_i = 0$.

(b) $T_0^+ > T > T_c$: Donde T_c es la temperatura a la cual las energías libres de ambas fases es la misma. En esta región hay dos soluciones : $P_i = 0$ y $\mathbf{P} = (\pm P_0, 0, 0)$, $(0, \pm P_0, 0)$, $(0, 0, \pm P_0)$. Estas soluciones corresponden a las fases cúbica y tetragonal respectivamente, de ellas la primera es estable y la segunda existe como fase metaestable. La polarización P_0 depende de la temperatura de la siguiente manera :

$$P_0 = P_0(T_c) \sqrt{1 + \sqrt{\frac{T - T_0}{T_0^+ - T_0}}} , \quad T_c = \frac{3}{4} T_0^+ + \frac{1}{4} T_0 \quad (3)$$

(c) $T_c > T > T_0$: En esta región existen las mismas soluciones que en la anterior, pero la fase tetragonal es estable y la cúbica es metaestable.

(d) $T_0 > T$: Únicamente existe la fase tetragonal.

Si el compuesto es un aislador, como ocurre con el BaTiO_3 , la polarización producirá una acumulación de cargas en las superficies del cristal. A su vez, estas cargas generarán un campo eléctrico con sentido contrario a la polarización. Entonces, en (1) es necesario agregar un término que corresponde a la *energía de depolarización*, F_D . Para minimizar esta energía, el cristal se divide en *dominios* con diferentes orientaciones para la polarización. Las paredes que separan los distintos dominios tienen una estructura diferente de la estructura del cristal perfecto y por lo tanto tiene asociada una cierta cantidad de energía F_w . La estructura de dominios consistente con cada fase se obtiene agregando estos términos a (1) y minimizando la energía libre.

Escapa a los objetivos de esta tesis hacer un desarrollo mayor de las soluciones de (1). Sin embargo es importante comentar que la presencia de dominios tiene un efecto directo sobre los rangos de estabilidad de las distintas fases. En particular, la temperatura de transición cúbica-tetragonal disminuye ante la existencia de dominios en el cristal. Esta es una de las principales razones de la dispersión en los valores de T_0 obtenidos experimentalmente. En muestras policristalinas, donde la estructura de dominios depende del tamaño de partícula, se han observado variaciones de hasta 100 K por efecto de las dimensiones de los cristales¹⁴.

dirección de la polarización. Por ejemplo, en el caso del BaTiO_3 , en la transición de fase cúbica a tetragonal ($m3m \rightarrow 4mm$) hay 6 direcciones equivalentes de tipo $[100]$ que puede tomar la polarización, los dominios estarán orientados en estas direcciones formando ángulos de 90° y 180° entre sí (Figura 5). De la misma manera, en la fase ortorrómbica ($m3m \rightarrow mm2$) hay 12 direcciones equivalentes $[110]$ formando ángulos de 60° , 90° , 120° y 180° , y por último, en la romboédrica ($m3m \rightarrow 3m$), con 8 orientaciones posibles, los ángulos son de alrededor de 70° , 109° y 180° ¹⁵.

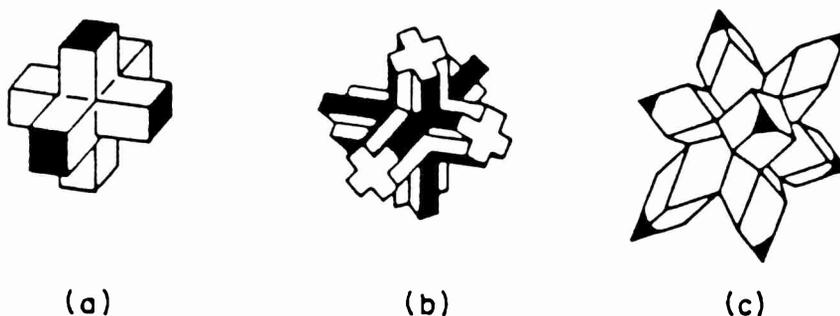


Figura 5: Representación de agregados de dominios en las distintas fases: (a) tetragonal ($m3m \rightarrow 4mm$); (b) ortorrómbica ($4mm \rightarrow mm2$) y (c) romboédrica ($mm2 \rightarrow 3m$).

1.5 Efecto del reemplazo de cationes en BaTiO_3

En la búsqueda de compuestos ferroeléctricos con propiedades específicas para las aplicaciones tecnológicas, el paso obligado fue reemplazar los cationes del BaTiO_3 por otros elementos. El intercambio de los cationes tiene consecuencias directas sobre las propiedades de la perovskita. Uno de los efectos más evidentes observado es que las temperaturas de transición se desplazan. En la figura 6 vemos un recopilación de diagramas de fase de BaTiO_3 ^{16,17} dopado en los sitios A^{+2} y B^{+4} con iones de la misma valencia. Salvo para plomo y calcio, la temperatura de transición cúbica-tetragonal (T_1) decrece, mientras que T_3 (ortorrómbica-romboédrica) aumenta, sugiriendo que se produce la unión de las tres transiciones en una de cúbica a romboédrica. Nuestro interés particular está centrado en el hafnio como dopante del BaTiO_3 . A raíz de las similitudes entre el circonio y el hafnio es de esperar que el sistema $\text{Ba}(\text{Ti-Hf})\text{O}_3$

tenga un comportamiento similar al $\text{Ba}(\text{Ti-Zr})\text{O}_3$. Payne y Tennery¹⁸ verificaron esto y trazaron un diagrama de fases a partir de medidas de constante dieléctrica. Estas medidas y el diagrama de fases obtenido por ellos son mostrados en las figuras 7 y 8 respectivamente. En estos gráficos podemos observar las principales características de la solución sólida.

Además de cambiar la temperatura de la transición de fase, la constante dieléctrica a esa temperatura es mayor que la del BaTiO_3 y alcanza su valor más alto con concentraciones de alrededor de 16 %. Esta característica representa un gran atractivo para las aplicaciones tecnológicas por lo que motivó varios trabajos de investigación¹⁹⁻²¹. La constante dieléctrica depende del método de preparación de las muestras. Mientras Payne obtiene para 20 % de Hf un valor de aproximadamente 2 veces la del BaTiO_3 , para Kazaoui²⁰ es 13 veces mayor. Para un 4 %, los resultados de Deb²¹ son similares a los de Payne y establecen la relación en 1.3.

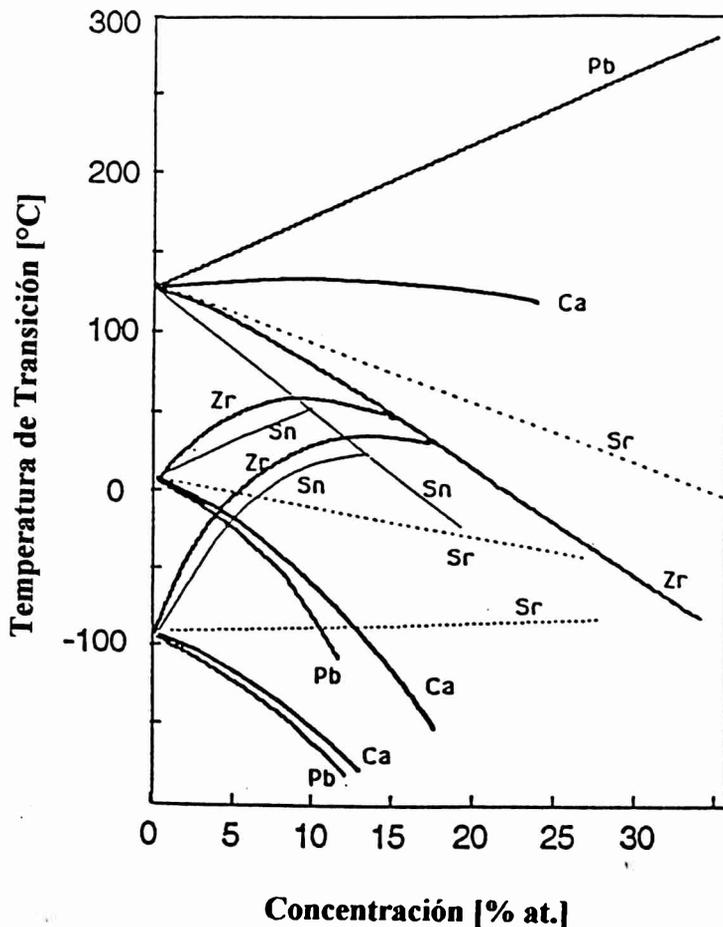


Figura 6: Corrimiento de las transiciones de fase en BaTiO_3 dopado con Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} en sitio de Ba^{2+} y Zr^{4+} , Sn^{4+} en sitios de Ti^{4+} . (Jaffé, 1971).

El diagrama de fases de la solución sólida $\text{BaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$, es similar al que se observa en la figura 6 para el caso del Zr. Conforme aumenta la concentración de Hf la temperatura de la transición cúbica-tetragonal disminuye, mientras que la ortorrómbica-romboédrica aumenta. La temperatura de transición tetragonal-ortorrómbica también se incrementa y, a diferencia del Zr, las tres transiciones coinciden aproximadamente para 15 % de Hf. De esta manera, con más del 15 % de Hf, el sistema pasa de la fase cúbica directamente a la romboédrica. Hasta un 25 % de Hf el compuesto es ferroeléctrico a temperatura ambiente. A esta temperatura, menos del 3% alcanza para hacerlo ortorrómbico, y con poco más del 5 % ya es romboédrico. Las temperaturas de transición medidas en los compuestos preparados por Kazaoui y Deb confirman este diagrama de fases, indicando que el mismo no depende del método de preparación como ocurre con el valor máximo de la constante dieléctrica.

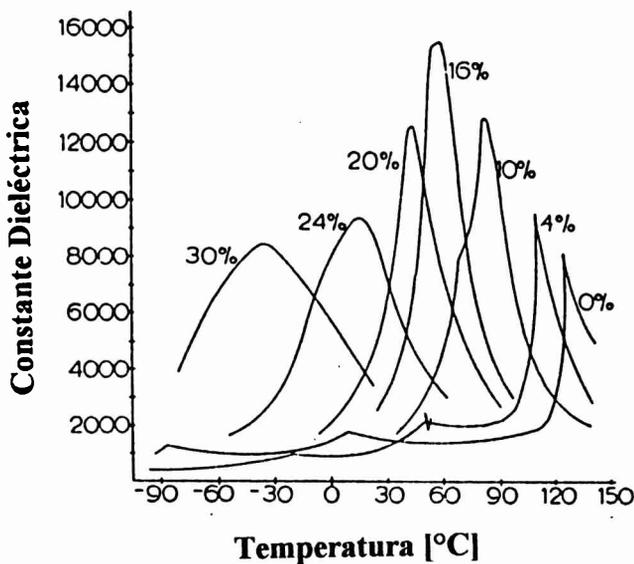


Figura 7: Dependencia con la temperatura de la constante dieléctrica de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. (Payne and Tenney, 1965).

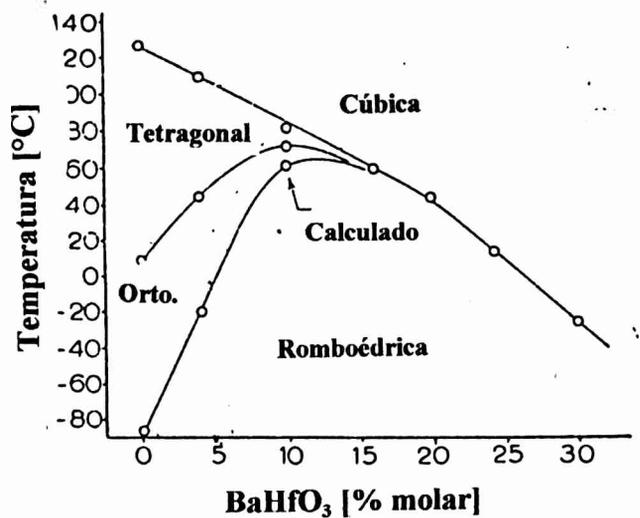


Figura 8: Diagrama de fases de la solución sólida $\text{BaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$. (Payne and Tenney, 1965).

1.4 Resultados previos de interacciones hiperfinas en BaTiO₃

Las primeras medidas de correlaciones angulares en BaTiO₃ fueron realizadas en 1968 por Glass y Kliwer²², quienes utilizando como sonda ⁴⁴Ti / ⁴⁴Sc determinaron $V_{zz} = 1.44_7 \cdot 10^{17}$ V/cm². Esta sonda tiene la ventaja de ser nativa en el compuesto estudiado, sin embargo su coeficiente de anisotropía es pequeño, lo que hace difícil obtener el factor de perturbación. El primer estudio PAC en función de la temperatura fue realizado por Schäfer *et al*²³, quienes midieron el gradiente de campo eléctrico (EFG) entre 77 y 383 K. Para realizar estas medidas utilizaron ¹⁸¹Hf / ¹⁸¹Ta como sonda (coeficiente de anisotropía 6 veces mayor que ⁴⁴Sc) y estimaron la cantidad de Hf en menos que 0.01 %. La dependencia de la componente principal del EFG con la temperatura obtenida por Schäfer *et al* es graficada en la figura 9. Comparando esta figura con la polarización en función de la temperatura (Fig. 2) se distinguen claramente las tres fases ferroeléctricas, además de la histéresis de la transición ortorrómbica-tetragonal. Schäfer *et al.* comparan sus resultados con las medidas de polarización de Merz³ y concluyen que ella es proporcional a una potencia de V_{zz} entre 1 y 2, pero más próxima a uno. En la fase tetragonal, a temperatura ambiente, determinan $V_{zz} = 3.6_2 \cdot 10^{17}$ V/cm² ($\omega_Q = 32_2$ Mrad/s), $\eta = 0.15_5$, y $\delta = 0.12_2$. Teniendo en cuenta la correlación entre los parámetros de ajuste calculada por Forker²⁴, el parámetro de asimetría correspondiente a η y δ ajustados es cero, como es de esperar en una estructura tetragonal.

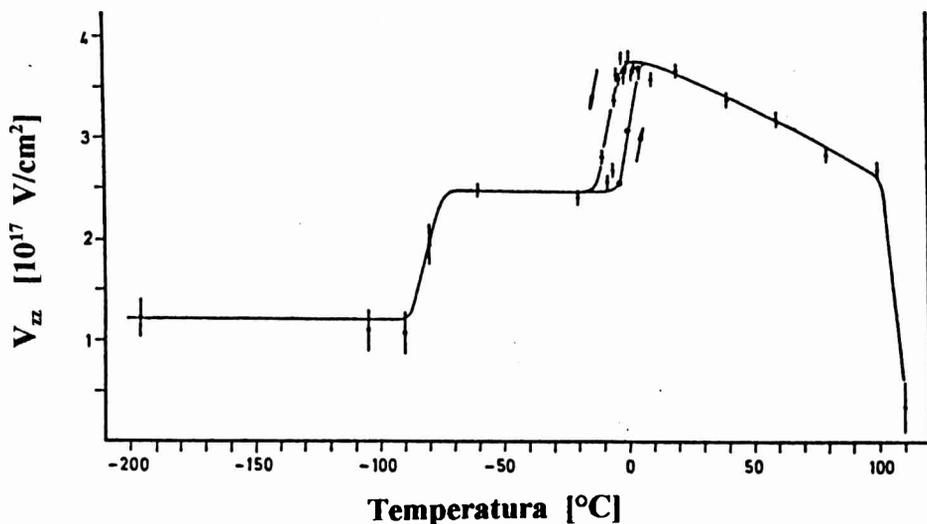


Figura 9: Dependencia del gradiente de campo eléctrico con la temperatura. (Schäfer *et al*)

Klyucharev y Gaïdamaka ²⁵ realizaron medias PAC en monocristales y en muestras policristalinas de BaTiO₃. La frecuencia de interacción cuadrupolar que determinaron para el monocristal ($\omega_Q = 35_3$ Mrad/s, $V_{zz} = 3.9_3 \cdot 10^{17}$ V/cm²) coincide con los resultados previos. Esto no ocurre con las muestras policristalinas donde obtuvieron $\omega_Q = 170_{10}$ Mrad/s.

Hasta ese momento las medidas se limitaban a las fases ferroeléctricas, pues se suponía que en la fase paraeléctrica el EFG debía ser nulo por tener estructura cúbica. Sin embargo, los resultados de Comès *et al.* ⁸ indican que en la fase cúbica los átomos de Ti están desplazados en ocho direcciones que promedian una simetría cúbica. Además, medidas de resonancia magnética nuclear, resonancia paramagnética electrónica²⁶ y dispersión Raman⁹ también sugieren que, si bien la estructura es cúbica desde el punto de vista cristalográfico, no se comporta como tal.

Un estudio PAC del BaHfO₃ ²⁷, que también tiene estructura de perovskita, muestra que aunque este compuesto tiene estructura cúbica el EFG no es nulo. El gradiente de campo eléctrico tiene un comportamiento dinámico, del tipo Abragam y Pound, que es consistente con el modelo del catión B moviéndose entre los ocho sitios determinados por Comès *et al.*

Basados en estos resultados Catchen *et al.* ²⁸ también estudiaron el BaTiO₃ por PAC utilizando 0.5 de ¹⁸¹Hf / ¹⁸¹Ta en sitios de Ti. Sus resultados a temperatura ambiente y 350 K son próximos a los valores obtenidos por Schäfer *et al.* , las discrepancias podrían ser originadas por la diferencia en las concentraciones de Hf. Por encima de la transición tetragonal-cúbica observaron, al igual que para BaHfO₃, un comportamiento dinámico. En otro conjunto de medidas, Catchen *et al.* ²⁹, estudiaron la región de la transición de fase cúbica-tetragonal buscando efectos críticos. De los espectros PAC, observaron que el V_{zz} disminuye cuando la temperatura se aproxima a T_c pero no se hace nulo en la fase paraeléctrica. Además ajustaron un exponente crítico β de aproximadamente 0.3 que corresponde a cristales tridimensionales altamente correlacionados. Realizando una analogía con transiciones ferro-paramagnéticas sugiere que podría tratarse de una transición de segundo orden, a diferencia de la descripción tradicional que la establece como de primer orden. Sin embargo, el cambio de orden podría ser inducido por la presencia de Hf como dopante.

Utilizando resonancia magnética nuclear, Sommer *et al.* ³⁰ calcularon el EFG en los sitios de Ti y Ba a través de la dependencia entre el corrimiento de las líneas de resonancia y el ángulo entre el campo magnético y el eje c de monocristales de BaTiO₃. A partir de los corrimientos de las líneas de ⁴⁷Ti, ⁴⁹Ti, ¹³⁵Ba y ¹³⁷Ba obtuvieron para el sitio de Ba $V_{zz} = 0.43 \cdot 10^{17}$ V/cm² y para

el de Ti $V_{zz} = 0.62 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$. En el mismo trabajo, Sommer *et al.* tratan, sin éxito, de reproducir estos valores a través de un modelo de cargas puntuales polarizable. Con la misma técnica, Bastow³¹, obtiene valores similares para V_{zz} . Por otro lado, Kanert *et al.*³², mide simultáneamente la polarización y el corrimiento cuadrupolar obteniendo que $V_{zz} \propto P^2$.

Otra técnica que brinda información de los campos hiperfinos es la espectroscopía Mössbauer. V. Bhide y M. Multani³³ realizaron este tipo de medidas utilizando como fuente radioactiva BaTiO₃ dopado con ⁵⁷Co. Para una muestra enfriada rápidamente, la cual suponen sin defectos, obtuvieron $V_{zz} = -1.58 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$, mientras que con un enfriado lento (proponen vacancias en O₁) el EFG pasa a $3.80 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ y por último, un tratamiento en atmósfera de hidrógeno produce $V_{zz} = -2.70 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$.

En lo que respecta a cálculos teóricos de V_{zz} se han realizado muy pocos trabajos. Singh³⁴ calculó el EFG en la fase romboédrica obteniendo para $V_{zz}(\text{Ba}) = 0.27 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ y $V_{zz}(\text{Ti}) = 0.99 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$. Para las otras fases presupone que, si vale el modelo de los ocho sitios, el EFG no debe variar mucho, ya que los Ti estarían desplazados en las direcciones $\langle 111 \rangle$ al igual que en la fase romboédrica. Otro cálculo fue realizado por Weyrich *et al.*³⁵, obteniendo valores próximos a los medidos por NMR : $V_{zz}(\text{Ba}) = 0.6 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$ y $V_{zz}(\text{Ti}) = 0.68 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$.

En la siguiente tabla recopilamos las medidas realizadas con distintas técnicas en cada una de las fases del BaTiO₃:

Medidas previas del EFG por distintas técnicas

Técnica	Sonda	T [K]	V_z [10^{17} V/cm ²]	η	δ	Ref.
Fase Tetragonal						
TDPAC	⁴⁴ Sc	TA	1.44 ₇	-	0.25 ₅	19
TDPAC	¹⁸¹ Ta	300	3.6 ₂	0.15 ₅	0.12 ₂	23
TDPAC	¹⁸¹ Ta	300	3.9 ₃	-	-	25
TDPAC	¹⁸¹ Ta	295	3.5 ₁	0	0.23 ₇	28
NMR	⁴⁷ Ti, ⁴⁹ Ti	TA	0.621	-	-	30
NMR	¹³⁵ Ba, ¹³⁷ Ba	TA	0.438	-	-	30
NMR	⁴⁷ Ti, ⁴⁹ Ti	TA	0.654	-	-	31
NMR	¹³⁷ Ba	TA	0.425	-	-	31
NMR	⁴⁷ Ti, ⁴⁹ Ti	TA	0.682	-	-	32
NMR	¹³⁷ Ba	TA	0.435	-	-	32
ME	⁵⁷ Co *	TA	-1.58	-	-	33
ME	⁵⁷ Co **	TA	3.80	-	-	33
ME	⁵⁷ Co ***	TA	-2.70	-	-	33
LMTO	Ti	-	0.685	-	-	35
LMTO	Ba	-	0.60	-	-	35
Fase Ortorrónica						
TDPAC	¹⁸¹ Ta	270	2.4 ₂	0.4 ₁	0.15 ₃	23
Fase Romboédrica						
TDPAC	¹⁸¹ Ta	77	1.1 ₃	-	-	23
LDA	Ba	-	0.27	0	-	34
LDA	Ti	-	0.99	0	-	34

*, ** y *** corresponden a los tres tratamientos descriptos en el texto.

1.5 Referencias

- 1.- M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press 1977.
- 2.- W. Wull and I. Goldman, *Acad. Sci. Russ.* **46** (1946) 139; **49** (1946) 49; **51** (1947) 21.
- 3.- W. J. Merz, *Phys. Rev.* **76** (1949) 1221.
- 4.- S. Naka *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1168.
- 5.- J. Harada, T. Pedersen, Z. Barnea, *Acta Crystallogr. A* **26** (1970) 336.
H. T. Evans, *Acta Crystallogr.*, *A* **4** (1951) 377; **14** (1961) 1019.
B. C. Frazer, H. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **100** (1955) 745.
H. Danner, B. frazer, R. Pepinsky, *Acta Crystallogr. A* **13** (1960) 1089.
- 6.- G. H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge and S.-W. Cheong. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 2368.
- 7.- G. Shirane, H. Danner and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **105** (1957) 856.
- 8.- R. Comès, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Communications* **6** (1968) 715.
R. Comès, M. Lambert and A. Guinier, *Acta Cryst. (a)* **26** (1970) 244.
- 9.- J. P. Sokoloff, L. L. Chase and D. Rytz, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 597.
- 10.- H. Mueller, *Phys. Rev.* **58** (1940) 565.
- 11.- V.L. Ginzburg, *Zh. eksp. teor. Fiz.* **19** (1949) 36.
- 12.- A.F. Devonshire, *Adv. Phys.* **3** (1954) 85.
- 13.- W. Cao and L.E. Cross, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 5.
- 14.- W.Y. Shih, W. Shih and I.A. Aksay, *Phys. Rev.* **B50** (1994) 15575.
- 15.- I. S. Zheludev. *Ferroelectricity and Simmetry*. Solid State Physics: Advances in Research an Applications. Vol. 26 (1971).
- 16.- G. Godefroy, B. Jannot and F.M. Michel-Calendini, *Phase Transitions* **33** (1991) 3.
- 17.- B. Jaffé, W. Cook and H. Jaffé, *Piezoelectric ceramic* , Acad. Press., 1971, p. 94.
- 18.- W. H. Payne and V. J. Tennery, *Journal of the American Ceramic Society*, **48** (1965) 413.
- 19.- A. L. Khodakov and M. L. Sholokhovich, *Soviet Physics - Doklady* **6** (1961) 964.
- 20.- S. Kazaoui and J. Ravez, *Phys. Stat. Sol. A* **123** (1991) K165.
S. Kazaoui, J. Ravez and J. L. Miane, *J. of Non-Crystalline Solids* **131-133** (1991) 1202.
- 21.- K. K Deb, M. D. Hill and J. F. Kelly, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 3296.

- 22.- J. C. Glass and J. K. Kluwer, *Nucl. Phys. A* **115** (1968) 234.
- 23.- G. Schäfer, P. Herzog and B. Wolbeck, *Z. Physik* **257** (1972) 336.
- 24.- M. Forker, *Nucl. Instr. and Meth.* **106** (1973) 121.
- 25.- V. A. Klyucharev and A. P. Gaïdamaka, *Sov. Phys. Solid State* **21** (1979) 544.
- 26.- K. A. Müller and W. Berlinger, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6130.
- 27.- A. R. López García, P. de la Presa and A. M. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 9708.
- 28.- G. Catchen, S. Wukitch, E. Saylor, W. Huobner and M. Blaszkiewicz, *Ferroelectrics* **117** (1991) 175.
- 29.- G. Catchen, T. Rearick, E. Hollinger, D. Esh and J. Adams, enviado a *Ferroelectrics*.
- 30.- R. Sommer, M. Maglione and J.J. van der Klink, *Ferroelectrics* **107** (1990) 307.
- 31.- T.J. Bastow, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 4985.
- 32.- O. Kanert, H. Schulz and J. Albers, *Solid State Commun.* **91** (1994) 465.
- 33.- V. G. Bhide and M. S. Multani, *Phys. Rev.* **139** (1965) A1983; *Phys. Rev.* **149** (1966) 289.
- 34.- D. Singh, a ser publicado.
- 35.- K.H. Weyrich and R.P. Madenach, *Ferroelectrics* **111** (1990) 9.

Capítulo II: Teoría de las correlaciones angulares perturbadas

2.1 Factor de perturbación

Todos los núcleos radiactivos emiten radiación con una distribución angular que se debe meramente a la conservación del impulso angular. Si los núcleos en una muestra tienen sus spins orientados al azar no es posible observar esta distribución. Sin embargo, existen varias técnicas que permiten orientar los núcleos, o bien seleccionar un conjunto de ellos con la misma orientación. Tal es el caso de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC), que describiremos a continuación.

Para ser utilizado un isótopo radiactivo en espectroscopía PAC, éste debe emitir una cascada de radiaciones (α , β o γ). Así, la detección de la primera radiación en la dirección \mathbf{k}_1 selecciona un conjunto de núcleos con una cierta orientación. La segunda radiación, observada en la dirección \mathbf{k}_2 , permite determinar la distribución angular de la radiación emitida por los núcleos. Esta distribución se llama *función de correlación angular* y da la probabilidad de detectar a las componentes de la cascada radiactiva. La intensidad de la radiación detectada es, entonces, proporcional a esta probabilidad. De entre todos los tipos de cascadas radiactivas que puede producir un núcleo centraremos nuestro interés en las formadas por dos rayos γ .

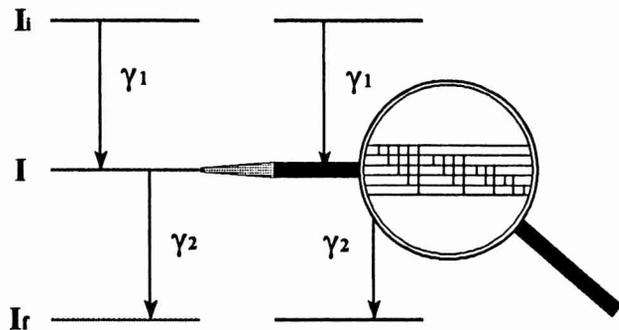


Figura 1: Cascada radiactiva γ_1 - γ_2 .

La teoría para la probabilidad de emisión de una cascada γ_1 - γ_2 de un núcleo no perturbado por campos externos está ampliamente desarrollada¹. Así la función de correlación para dos emisiones en las direcciones \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 es

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = e^{-t/\tau} \sum_{k_1 k_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) (2k_1 + 1)^{-1/2} (2k_2 + 1)^{-1/2} \sum_{N_1 N_2} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2*}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1)$$

en donde τ es la vida media del estado excitado intermedio, A_{k_1} y A_{k_2} los coeficientes de

orientación y correlación, G el factor de perturbación, t el tiempo transcurrido entre γ_1 y γ_2 y los Y_k^N son las funciones armónicas esféricas evaluadas según los ángulos definidos en la figura 2.

Los coeficientes de orientación y de correlación están determinados por las propiedades del primer y segundo gama de la cascada radiactiva respectivamente y de los spines de los estados nucleares inicial, intermedio y final. Como dichos coeficientes no dependen de los campos externos, definiremos el coeficiente de anisotropia $A_{k_1 k_2} = A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2)$ y lo normalizaremos de tal manera que $A_{00} = 1$.

El factor de perturbación refleja la interacción hiperfina entre el núcleo y el campo externo (magnético y/o eléctrico). Mientras el núcleo está en el estado intermedio, el momento nuclear interactúa con el campo y puede cambiar su orientación respecto de un eje.

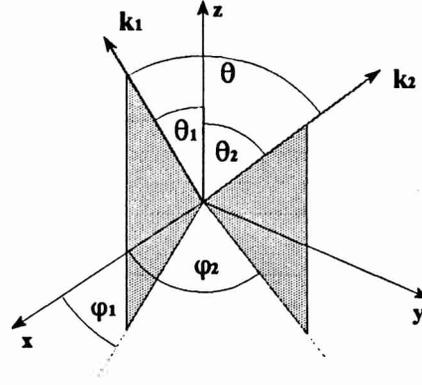


Figura 2: Definición de las direcciones de emisión de γ_1 y γ_2 .

Debido a esto, la distribución angular de γ_2 dependerá del tiempo que el núcleo pase en ese estado y de como esté orientado el campo externo. Durante ese tiempo el núcleo pasará del subestado $|m_a\rangle$ al $|m_b\rangle$. Este cambio puede ser representado por el operador unitario $\Lambda(t) = \text{Exp}(-i/\hbar \hat{H}t)$, donde \hat{H} es el hamiltoniano de la interacción del momento nuclear con el campo externo.

En general se puede escribir que :

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2k_1+1)^{1/2} (2k_2+1)^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \quad (2)$$

Si $|n\rangle$ es la base en la cual \hat{H} es diagonal, tenemos que

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \sum_n \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle e^{-i/\hbar E_n t} \quad (3)$$

en donde E_n son los autovalores de \hat{H} . Reemplazando (3) en (2) obtenemos el factor de

perturbación en término de los autovalores de \hat{H}

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2k_1+1)^{1/2} (2k_2+1)^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \sum_{nn'} \langle n | m_b \rangle \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle \langle n' | m'_a \rangle^* e^{-i/\hbar (E_n - E_{n'})t} \quad (4)$$

La expresión (1) describe la función de correlación angular para un núcleo. En el caso de muestras policristalinas, donde los spines nucleares están orientados al azar, la distribución de probabilidad W se obtiene integrando sobre todas las posibles orientaciones. Entonces

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau} \sum_{k=\text{par}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (5)$$

donde θ es el ángulo entre las direcciones \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 , la sumatoria se realiza solo sobre valores pares de k y el factor de perturbación policristalino está dado por

$$G_{kk}(t) = (2k+1)^{-1} \sum_{N=k}^{\infty} G_{kk}^{NN}(t) \quad (6)$$

Para poder calcular $G_{kk}(t)$ es necesario conocer el hamiltoniano de perturbación y encontrar sus autovalores y los elementos de la matriz diagonalizadora $\langle n | m \rangle$.

En el caso que nos interesa, donde los campos magnéticos producen desdoblamientos hiperfinos despreciables, el hamiltoniano de interacción estará determinado por los campos eléctricos. Realizando un desarrollo multipolar del potencial coulombiano obtenemos :

$$\hat{H} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \hat{T}_l^m \hat{V}_l^m = ze\phi + \vec{p} \cdot \vec{E} + e\hat{T} \otimes \hat{V} + \dots \quad (7)$$

donde el término $l = 0$ corresponde a la interacción coulombiana que desplaza los niveles de

energía pero no contribuye al desdoblamiento hiperfino. El segundo término (interacción dipolar eléctrica) se anula porque \vec{p} es cero, lo mismo ocurre con todos los términos de l impar ya que en estos casos T_l^m son nulos. De entre los restantes términos sólo nos quedaremos con la *interacción cuadrupolar eléctrica* ($l = 2$), ya que el siguiente tiene una energía del orden de 10^{-8} veces menor.

2.2 Interacción cuadrupolar eléctrica

El Hamiltoniano de interacción cuadrupolar puede expresarse en término de los números cuánticos magnéticos m de la siguiente forma ²

$$H_{m,m} = \hbar \omega_Q (3m^2 - I(I+1)) \quad (8)$$

$$H_{m,m\pm 2} = \frac{1}{2} \hbar \omega_Q \eta [(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 1)]^{1/2} \quad (9)$$

con

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad , \quad \omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)} \quad y \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (10)$$

En este punto elegiremos los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico de tal manera que : $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Esta selección es arbitraria y no afecta al desarrollo del factor de perturbación que realizaremos a continuación. Sin embargo, tiene una consecuencia muy útil : $0 \leq \eta \leq 1$, que permite interpretar los valores del parámetro de asimetría más fácilmente.

Ya que el isótopo que utilizaremos como sonda tiene un estado intermedio con spin $5/2$, desarrollaremos la función de correlación angular para este caso. Así la matriz que representa al Hamiltoniano es :

$$H = \hbar\omega_Q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Esta matriz se puede transformar en diagonal por bloques ^{2,4}, dando lugar a dos submatrices de 3x3 idénticas :

$$H1 = H2 = \hbar\omega_Q \begin{pmatrix} 10 & \eta\sqrt{10} & 0 \\ \eta\sqrt{10} & -8 & \eta\sqrt{18} \\ 0 & \eta\sqrt{18} & -2 \end{pmatrix} \quad (12)$$

cuyos autovalores (doblemente degenerados) son:

$$\begin{aligned} E_1 &= 2\hbar\omega_Q r \cos(\varphi/3) \\ E_2 &= -\hbar\omega_Q r (\cos(\varphi/3) - \sqrt{3} \operatorname{sen}(\varphi/3)) \\ E_3 &= -\hbar\omega_Q r (\cos(\varphi/3) + \sqrt{3} \operatorname{sen}(\varphi/3)) \end{aligned} \quad (13)$$

con

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{40\hbar}, \quad \cos\varphi = q/r^3, \quad r = \sqrt{28(1+\eta^2/3)} \quad \text{y} \quad q = 80(1-\eta^2) \quad (14)$$

En el caso particular de un campo axialmente simétrico ($\eta=0$) la matriz H es diagonal y los niveles de energía son los autoestados del momento angular, es decir $E_1(0) = E_{\pm 5/2}$, $E_2(0) = E_{\pm 3/2}$ y $E_3(0) = E_{\pm 1/2}$. Para otros valores de η , los niveles de energía serán combinaciones lineales de los estados de m . (Figura 3). Las transiciones entre niveles de energía determinan las frecuencias de interacción ω_n :

$$\omega_1 = \frac{E_2 - E_3}{\hbar}, \quad \omega_2 = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} \quad \text{y} \quad \omega_3 = \frac{E_1 - E_3}{\hbar} \quad (15)$$

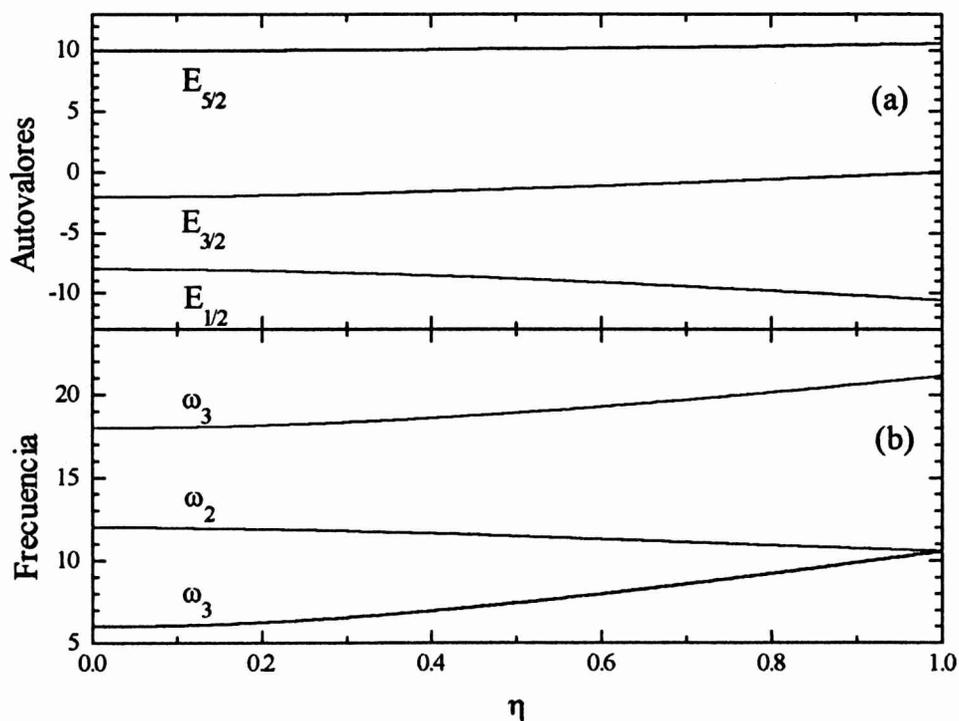


Figura 3: (a) Autovalores de \hat{H} y (b) frecuencias de interacción (en unidades de $\lambda\omega_Q$) en función del parámetro de asimetría.

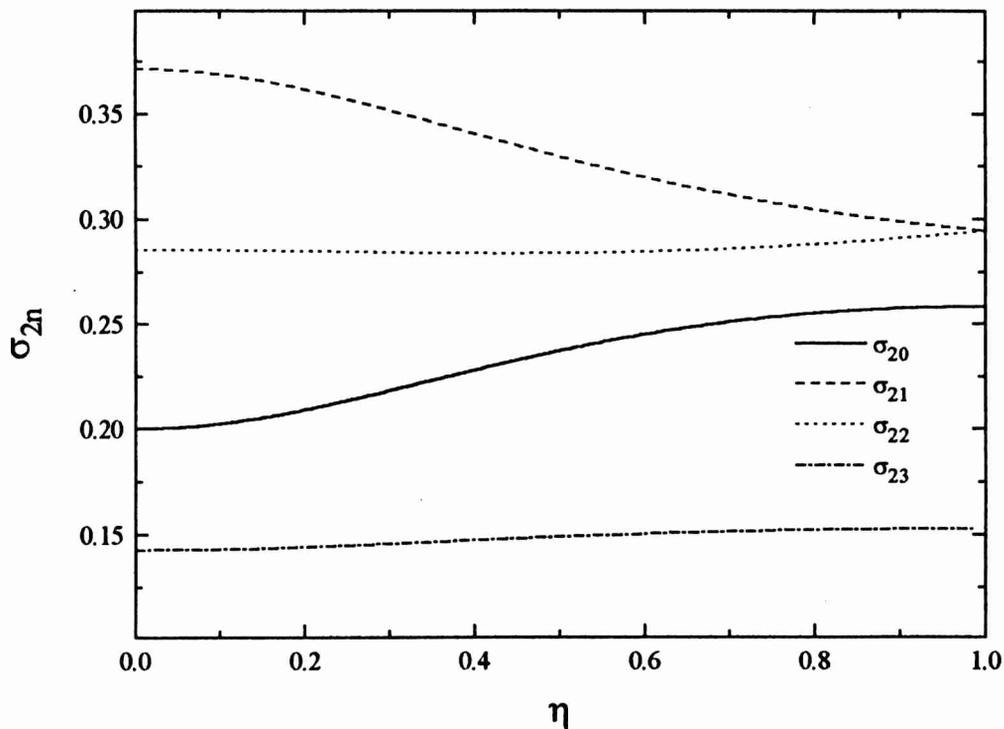


Figura 4: Coeficientes σ_{2n} en función del parámetro de asimetría.

Como los niveles de energía son doblemente degenerados, la ecuación (5) se puede reorganizar para escribirse de la siguiente manera :

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sigma_0(k_1, k_2, N_1, N_2) + \sum_{n=1}^3 \sigma_n(k_1, k_2, N_1, N_2) \cos(\omega_n t) \quad (16)$$

donde los σ_n dependen de los elementos de la matriz diagonalizadora como puede verse en el apéndice B. El factor de perturbación policristalino resulta entonces :

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (17)$$

en donde

$$\sigma_{kn} = \sum_{N=-k}^k \sigma_n(k, k, N, N) \quad (18)$$

Los factores σ_{kn} son funciones del parámetro de asimetría, y a raíz de la normalización de los autovectores de la matriz (11) su suma también lo está, sus expresiones analíticas pueden verse en el Apéndice B.

2.3 Efecto de una distribución en el campo hiperfino

La teoría descrita hasta el momento supone que todos los núcleos de la muestra están sometidos al mismo gradiente de campo eléctrico. Sin embargo, en un compuesto real puede haber variaciones del EFG de un núcleo a otro. Estas variaciones son ocasionadas por imperfecciones, impurezas o defectos en los cristales. Para contemplar este efecto representaremos las distorsiones locales por una distribución de probabilidad de las componentes del EFG en torno los valores del cristal perfecto. Dado que no hay una teoría que prediga la distribución de probabilidad de las componentes del EFG, es necesario proponer alguna función que la represente.

2.4 Función de distribución de Gauss

Como aproximación más simple, supondremos que solamente la componente V_{zz} ($\propto \omega_Q$) se encuentra distorsionada con una distribución normal :

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta} e^{-\frac{(\omega - \omega_Q)^2}{2\delta^2 \omega_Q^2}} \quad (19)$$

integrando la ecuación (19) sobre todas las frecuencias (V_{zz}) posibles, obtenemos el factor de perturbación distribuido :

$$\bar{G}_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sum_n \sigma_{kn} \cos(\omega_n t) e^{-\frac{(\delta \omega_n t)^2}{2}} \quad (20)$$

El factor de perturbación obtenido de esta manera es una aproximación bastante cruda, ya que sólo contempla distribuciones en una de las componentes del EFG. Para campos axialmente simétricos ($\eta=0$), esta función es un poco más correcta porque los ω_n no dependen de η , pero el hecho de que $\eta=0$ no significa que no exista una distribución entorno a este valor. Sin embargo debido a las dificultades en el cálculo de expresiones más realistas se lo utiliza para

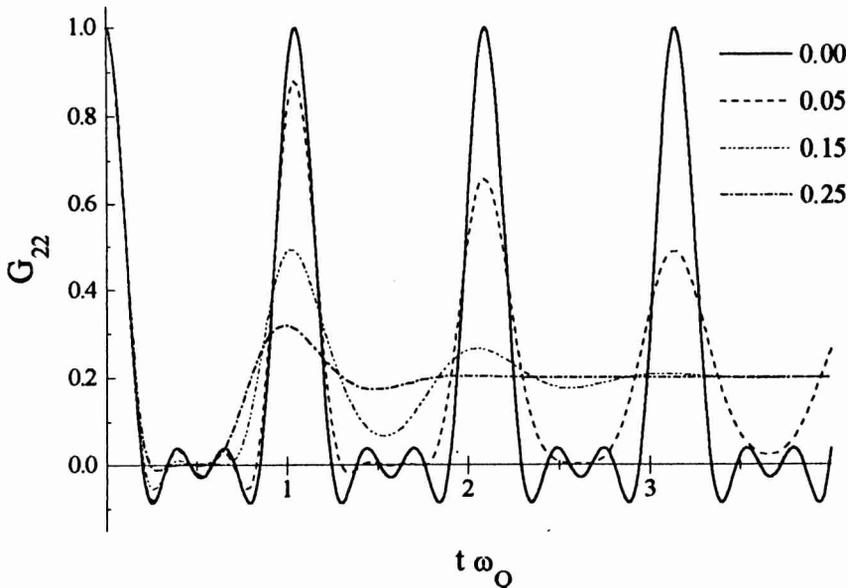


Figura 5: Factor de perturbación para $\eta=0$ y distintos valores de δ con distribuciones gaussianas.

situaciones generales. En la figura 5 se puede ver el factor de perturbación obtenido de esta forma para algunos valores de δ .

2.5 Función de distribución de Lorentz

Sobre las mismas ideas que en el caso anterior, si utilizamos una distribución de Lorentz en ω_Q dada por la siguiente expresión:

$$P(\omega) = \frac{\delta}{\pi\omega_Q (\delta^2 + (1 - \omega/\omega_Q)^2)} \quad (21)$$

Nuevamente integrando la distribución de probabilidad sobre todos los valores de V_{zz} se obtiene:

$$\bar{G}_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sum_n \sigma_{kn} \cos(\omega_n t) e^{-\delta\omega_n t} \quad (22)$$

Los efectos sobre el factor de perturbación de esta distribución se observan en la figura 6. En lo que respecta a la validez de esta expresión, valen las mismas consideraciones que hicimos

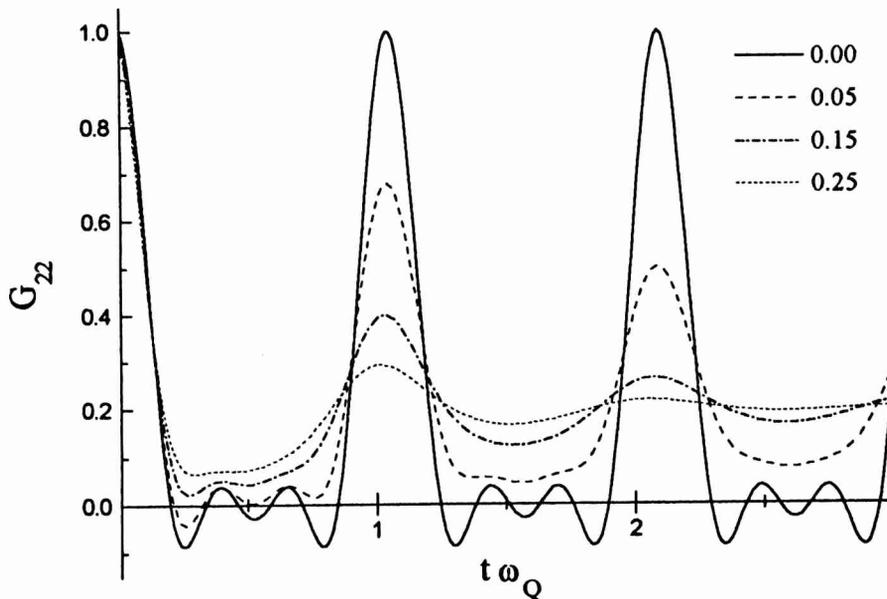


Figura 6: Factores de perturbación para $\eta=0$ y distintos valores de δ con distribuciones lorentzianas.

en el caso de la gaussiana. En la figura 7 comparamos los factores de perturbación obtenidos con ambas distribuciones de probabilidad.

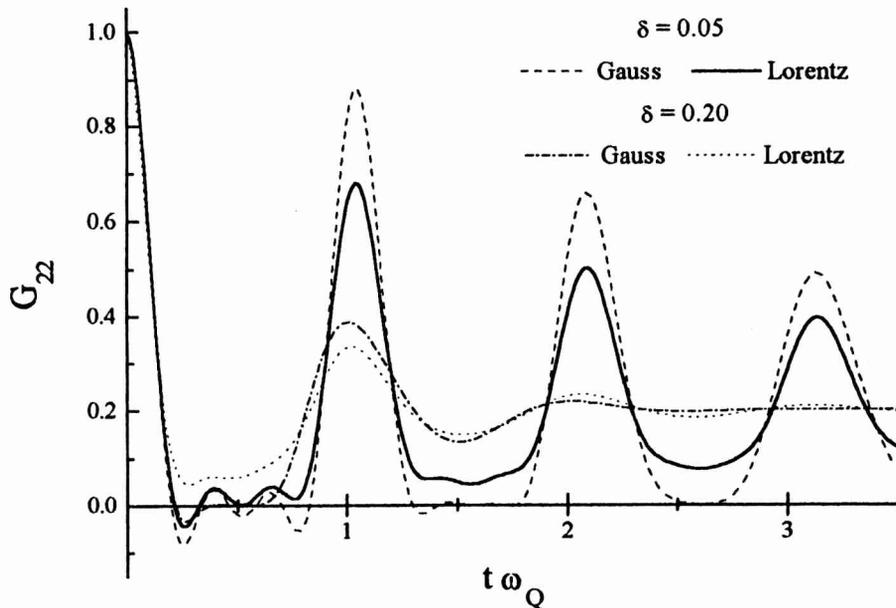


Figura 7: Comparación del los factores de perturbación con distribuciones gaussianas y lorentzianas con $\eta=0$.

2.6 Referencias

- 1.- H. Frauenfelder and R. M. Steffen, en *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy* editado por K. Siegbahn.
- 2.- T. Butz, *Hyp. Int.* 52 (1989) 189-228 y Erratum en *Hyp. Int.* 73 (1992) 387.
- 3.- L.A. Mendoza-Zélis, A.G. Bibiloni, M.C. Caracoche, A.R. López García, J.A. Martínez, R.C. Mercader and A.F. Pasquevich, *Hyp. Int.* 3 (1977) 315-320
- 4.- L.A. Mendoza Zélis, Tesis Doctoral

Capítulo III: Método experimental

3.1 Dispositivo experimental

En virtud de la teoría descrita previamente, es necesario medir la correlación angular perturbada para obtener el factor de perturbación del cual se deducirán los parámetros hiperfinos. El arreglo experimental utilizado para realizar esta tarea está esquematizado en la figura 1. La medida de correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo se divide en cuatro etapas: detección, discriminación de energías, diferencia temporal y almacenamiento.

En la etapa de *detección* intervienen dos detectores centelleadores de CsF (D_1 y D_2) acoplados ópticamente a sendos fotomultiplicadores RCA 8850. El detector D_1 se encuentra fijo, mientras que D_2 está montado sobre un brazo móvil y toma posiciones a 90° , 180° y 270° de D_1 .

De la radiación que incide sobre los detectores sólo es relevante la que corresponde a la cascada γ_1 - γ_2 . Para la *discriminación de energías* utilizamos la electrónica tradicional en una

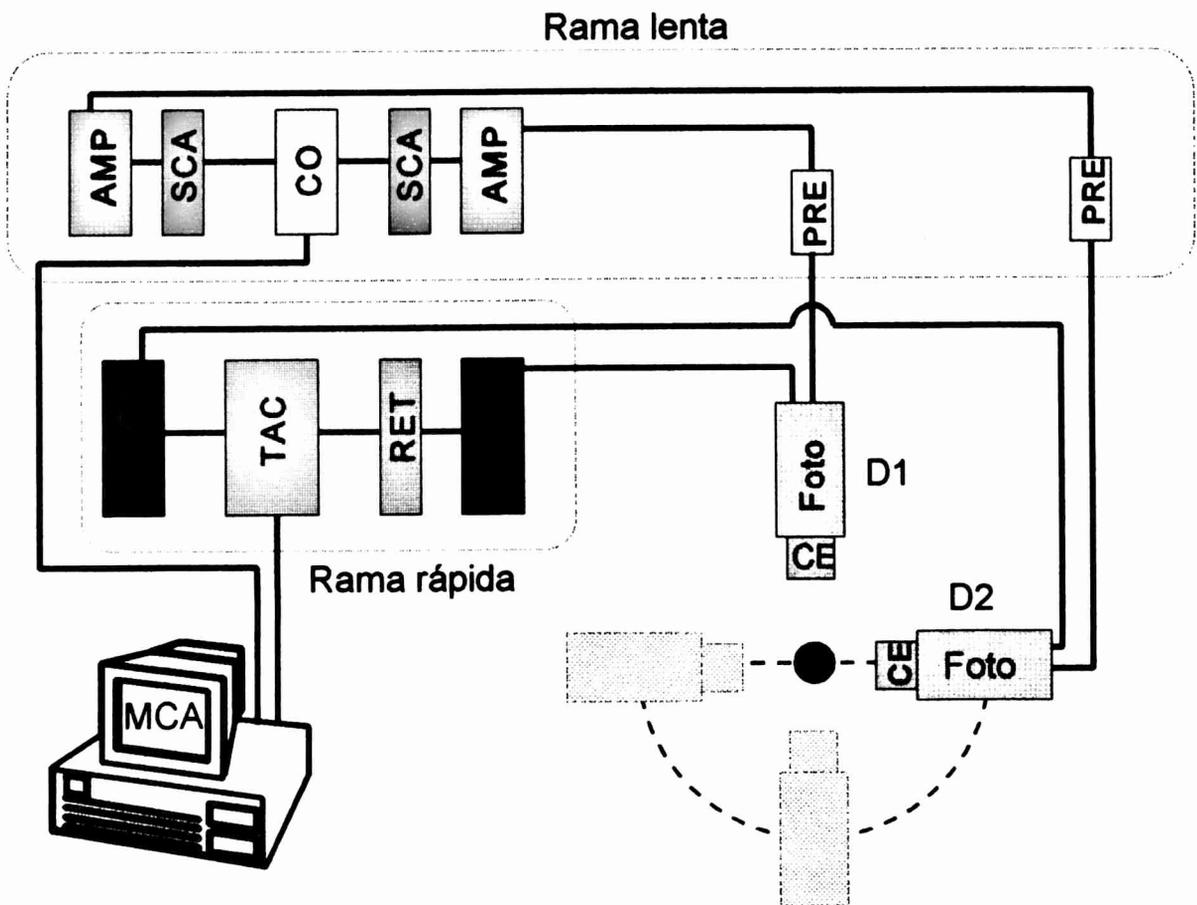


Figura 1: Dispositivo experimental.

medida de radiación γ . Los pulsos provenientes cada uno de los fotomultiplicadores pasan por un preamplificador (PRE) y un amplificador (AMP) conformador. Hasta este punto, los pulsos provenientes de cada detector contienen la información de toda la radiación que emite la muestra. El paso siguiente consiste en seleccionar γ_1 o γ_2 mediante ventanas de energía (SCA). La ventana correspondiente a D_1 es calibrada para emitir un pulso lógico cuando llega un pulso correspondiente a γ_1 , lo mismo ocurre con D_2 y γ_2 . El último paso de esta etapa, que denominaremos *rama lenta*, lo realiza un circuito de coincidencias (CO) que emite un pulso lógico cuando llegan "simultáneamente" pulsos provenientes de D_1 y D_2 .

Como describimos en el capítulo previo, la emisión de γ_1 y γ_2 no es simultánea, precisamente la distribución de la diferencia temporal entre ellos brinda la información de los campos hiperfinos. El tiempo entre la emisión de γ_1 y γ_2 se determina a través de la *rama rápida*, donde los pulsos son tomados directamente del ánodo del fotomultiplicador y analizados por un discriminador de fracción constante (CFD). El CFD determina la llegada de un pulso a través su crecimiento y genera un pulso lógico. Los pulsos provenientes de D_2 (*start*) y D_1 (*stop*) llegan a un convertidor de tiempo en amplitud (TAC) que produce un pulso de amplitud proporcional a la diferencia de tiempos entre *start* y *stop*. Por último, entre el CFD stop y el TAC agregamos un retardo (RET) para evitar que una coincidencia real de γ_1 y γ_2 dé un pulso de amplitud cero, ya que en esta región pueden encontrarse pérdidas de linealidad o ruido en la electrónica involucrada.

La etapa final de la medida TDPAC es el *almacenamiento* de los datos. A un ordenador personal equipado con una plaqueta multicanal (MCA) llegan los pulsos provenientes del TAC y el CO. Cuando el MCA es habilitado por el pulso de CO (*gate*) analiza la altura del pulso de TAC mediante un ADC (convertor analógico digital) e incrementa el valor del contador asociado a esa amplitud.

Una mejora sustancial en el tiempo de adquisición de los espectros TDPAC se obtiene reemplazando los CFD por discriminadores de fracción constante con ventanas (WCFD) que permiten seleccionar los pulsos de ánodo correspondientes a cada uno de los γ . Esto hace posible eliminar la rama lenta.

3.2 Espectros de coincidencias

Llegado a este punto ya es posible obtener un espectro de coincidencias como el de la figura 2. El espectro obtenido está relacionado con la función de correlación angular $W(\theta, t)$ de la siguiente manera :

$$C(\theta, t) = AP_1\Omega_1\epsilon_1P_2\Omega_2\epsilon_2\epsilon_cW^{\text{exp}}(\theta, t) + C_a$$

$$= \Gamma W^{\text{exp}}(\theta, t) + C_a \quad (1)$$

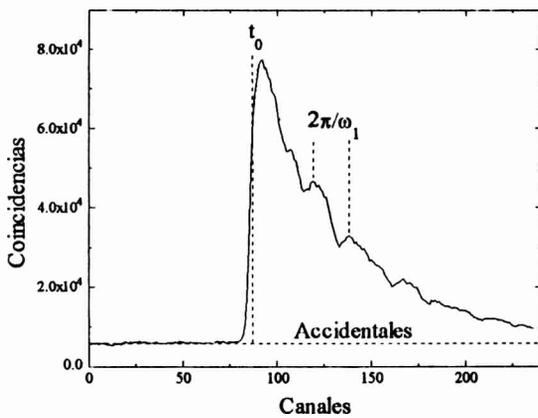


Figura 2: Espectro de coincidencias obtenido de ^{181}Ta en HfO_2 .

donde ϵ_1 , Ω_1 y P_1 y ϵ_2 , Ω_2 y P_2 son las respectivas eficiencias del detector, ángulo sólido que presenta el detector y probabilidad de emisión de γ_1 y γ_2 respectivamente. ϵ_c es la eficiencia de detección de las coincidencias, A la actividad de la fuente radiactiva y C_a coincidencias accidentales que no están correlacionadas de manera angular o temporal.

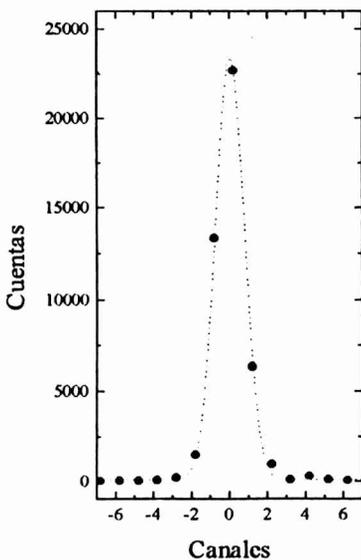


Figura 3: Función respuesta del equipo experimental. La línea de puntos corresponde al ajuste con una gaussiana.

Debido a los procesos estadísticos propios de la detección de la radiación γ y toda la electrónica asociada al equipo experimental, aún procesos que ocurran con una diferencia temporal determinada son observados con una distribución temporal. Esta distribución de probabilidad es la *función respuesta* del equipo, $r(t-t')$, y su ancho a mitad de altura la *resolución* ($2\tau_r$). Usualmente medimos la función respuesta tomando el espectro de coincidencias a 180° de ^{22}Na . Este isótopo emite positrones que se aniquilan produciendo simultáneamente dos γ de 511 keV, algunos de los cuales se dispersan dentro de los detectores y producen radiación de la energía seleccionada por las ventanas. En la figura 3 mostramos una función respuesta obtenida de esta manera.

Teniendo en cuenta la resolución del equipo experimental, la función de correlación angular experimental (W_{exp}) será la convolución de la función respuesta normalizada con la expresión (17) del capítulo 2:

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = \int_0^{\infty} r(t-t') e^{-t'/\tau} W(\theta, t') dt' \quad (2)$$

La función de correlación angular $W(\theta, t)$ fue obtenida suponiendo que la fuente y los detectores son puntuales. En consecuencia, es necesario corregir esta expresión para tener en cuenta el tamaño finito de los detectores, esto lo realizamos promediando $W(\theta, t)$ sobre el ángulo sólido subtendido por cada uno ¹. El cálculo da como resultado un factor de corrección (Q_{kk}) para los coeficientes de anisotropía (A_{kk}). Los Q_{kk} son normalizados de tal manera que Q_{00} es uno, y disminuyen conforme aumenta k . En consecuencia la corrección por el tamaño finito de los detectores disminuye el coeficiente de anisotropía experimental. Por otro lado, que la fuente no sea puntual produce un efecto similar, achicando aún más la relación A_{44}/A_{22} . Para el caso de la cascada radiactiva que utilizaremos en nuestras medidas, el desarrollo de $W(\theta, t)$ se puede limitar a $k = 2$.

3.3 Análisis de datos

Para separar la función de perturbación realizamos el siguiente cociente

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t) - 3C_a} \quad (3)$$

llamado el *cociente de asimetría* o *espectro TDPAC*. Reemplazando (1) y (2) en (3) obtenemos

$$R(t) = A_{22} \frac{\int_0^{\infty} r(t-t') e^{-t'/\tau} G_{22}(t') dt'}{\int_0^{\infty} r(t-t') e^{-t'/\tau} dt'} \quad (4)$$

Como se ve en la figura 2, los espectros de coincidencias no se obtienen directamente

como función del tiempo, es necesario establecer una *calibración* que relacione canales con tiempo. Como la relación canales-tiempo es en general lineal, la calibración se puede realizar en forma previa a la medida utilizando generadores de pulsos o ^{22}Na y distintos retardos (RET en fig. 1). Sin embargo, estos métodos no establecen la calibración en las mismas condiciones que durante la medida. Utilizando el denominador

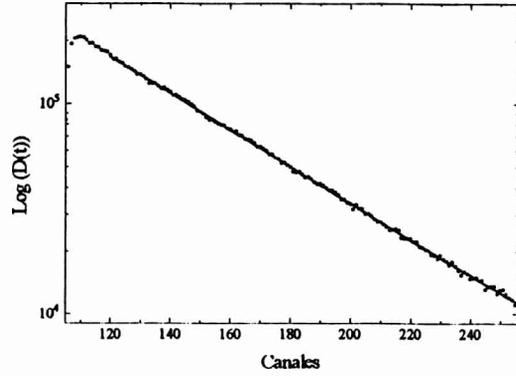


Figura 4: recta de calibración obtenida a partir del espectro de coincidencias.

de (3), $D(t)$, podemos determinar la calibración a partir de los mismos resultados experimentales ya que la vida media τ es, en general, bien conocida. Si aproximamos la función respuesta con una gausseana de varianza Δ y realizamos la convolución obtenemos :

$$\begin{aligned}
 D(t) &= 3 \Gamma \int_0^{\infty} r(t-t') e^{-t'/\tau} dt' \\
 &= \frac{3}{2} \Gamma e^{\Delta^2/2\tau^2} e^{-t/\tau} \left(1 - \text{Erfc} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(-t/\Delta + \Delta/\tau \right) \right] \right)
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

como Δ es mucho menor que τ y normalmente la ventana de tiempo del equipo experimental abarca varios τ , $D(t)$ se hace rápidamente proporcional a $e^{-t/\tau}$. Entonces la pendiente del logaritmo de $D(t)$ dará la calibración del equipo (Figura 4).

Una vez determinado el espectro TDPAC a partir de (3), los parámetros hiperfinos se obtienen mediante un ajuste de cuadrados mínimos no lineales de la siguiente expresión :

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_i f_i G_{22}^i(\omega_Q, \eta, t)
 \tag{6}$$

convolucionada con la respuesta del equipo. En la expresión (6), A_{22}^{exp} es menor que el A_{22} de la sonda debido al tamaño finito de la fuente y los detectores. La suma sobre i contempla la posibilidad de que la sonda ocupe distintos sitios en la muestra con f_i la población relativa de cada

uno de ellos. El factor de perturbación G_{22}^i está dado por (2-20) o (2-22) según la distribución del campo hiperfino sea gaussiana o lorentziana. En estas expresiones los σ_{kn} son funciones complicadas del parámetro de asimetría. Durante el ajuste es necesario calcular $\sigma_{kn}(\eta)$ y su derivada, el uso de sus expresiones analíticas produciría un gran incremento del tiempo de cálculo. Para salvar esta situación utilizamos la siguiente expresión más simple :

$$\sigma_{kn}(\eta) = \sqrt{\frac{a+c\eta^2+d\eta^4}{1+b\eta^2+e\eta^4}} \quad (7)$$

que reproduce σ_{kn} y su deriva, en el rango $0 \leq \eta \leq 1$, con una precisión de 10^{-6} . Los valores de los coeficientes para cada n están listados en el apéndice B.

3.4 Un ejemplo del método de análisis

A modo de ejemplo, en la figura 5 graficamos el espectro PAC del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3-(0.2)\text{HfO}_2$ a temperatura ambiente ² junto con su respectivo ajuste y su transformada de Fourier. En esta figura observamos que la sonda en este compuesto ocupa dos sitios, cuyos correspondientes G_{22} son las líneas de puntos, uno de ellos mucho menos distribuido que el otro. Esto también se nota en la transformada de Fourier, donde claramente se distinguen las tres frecuencias del G_{22} del primer sitio (el menos distribuido), mientras que las del otro sitio son menos intensas y muy anchas. Otro aspecto a notar es que el coeficiente de anisotropía ($A_{22}G_{22}(0)$) es menor que el esperado, esto da cuenta de la presencia de un tercer sitio ocupado por la sonda. Si este sitio está caracterizado por una interacción dinámica del tipo Abragam y Pound con $\lambda\tau \gg 1$ el equipo experimental no es capaz de resolver esta interacción pues decae rápidamente. Aunque sigue cumpliéndose que $f_1 + f_2 + f_3 = 1$ la expresión (6) se reduce a :

$$R(t) = A_{22}'(f_1'G_{22}^1(t) + f_2'G_{22}^2(t)) \quad (8)$$

en donde

$$A_{22}' = A_{22}^{\text{exp}}(1-f_3) \quad , \quad f_1 = (1-f_3)f_1' \quad \text{y} \quad f_2 = (1-f_3)f_2' \quad (9)$$

Entonces, refiriéndonos al ejemplo de la figura 5 , el ajuste de los datos experimentales

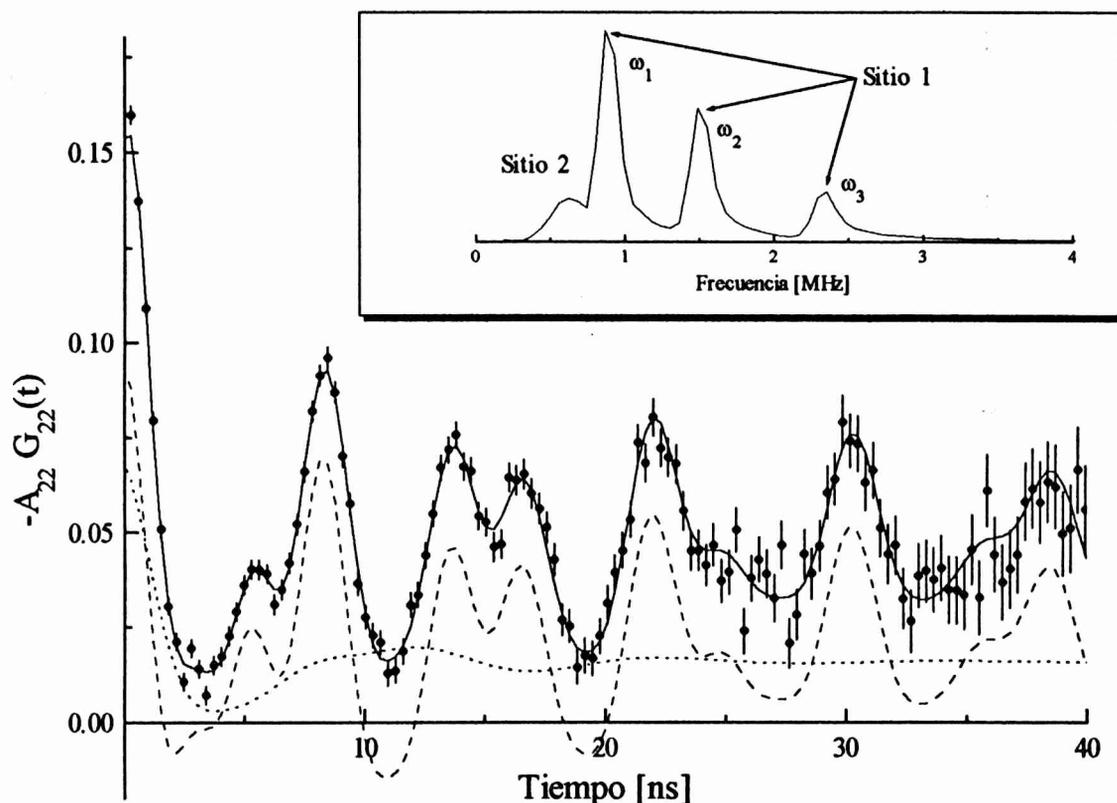


Figura 6: Espectro PAC de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ a temperatura ambiente ² junto con su ajuste. Las líneas de puntos son los factores de perturbación de cada uno de los sitios que ocupa la sonda. La figura incluida es la transformada de Fourier de los datos experimentales.

con la expresión (8) (utilizando factores de perturbación con distribuciones de Lorentz) dio como resultado $A'_{22} = 0.152_3$, $f_1 = 57_4$ % y $f_2 = 43_3$ %. Estos valores representan las siguientes poblaciones reales: $f_1 = 41$ %, $f_2 = 31$ % y $f_3 = 28$ %.

3.5 La sonda ^{181}Ta

Al describir el fundamento teórico de la técnica de correlaciones angulares perturbadas impusimos como única condición sobre el núcleo sonda la presencia de una cascada de radiación gama. Aunque muchos isótopos radioactivos satisfacen esta condición las limitaciones experimentales determinan nuevas cotas a este conjunto. Los otros requisitos que debe cumplir un radioisótopo para ser una buena sonda PAC son : una vida media larga del isótopo padre

comparada con la duración de una medida, la vida media del estado intermedio comparable a la ventana temporal del equipo, un gran coeficiente de anisotropía, energías de los γ no muy bajas para evitar la absorción y un momento cuadrupolar eléctrico grande. Todos estos factores colaboran para poder obtener buenos espectros PAC.

En nuestro trabajo utilizamos como sonda el isótopo ^{181}Ta que se obtiene a partir del decaimiento β^- de ^{181}Hf , como se muestra en la figura 6³. El radioisótopo ^{181}Hf se forma como consecuencia de la reacción $^{180}\text{Hf}(n,\gamma)$, este último isótopo es estable y constituye el 35.24 % del hafnio natural. Con una sección eficaz de 10 barn, el ^{180}Hf , captura un neutrón y el nuevo isótopo queda en un estado excitado del cual decae a través de radiación γ según el esquema de la figura 8⁴.

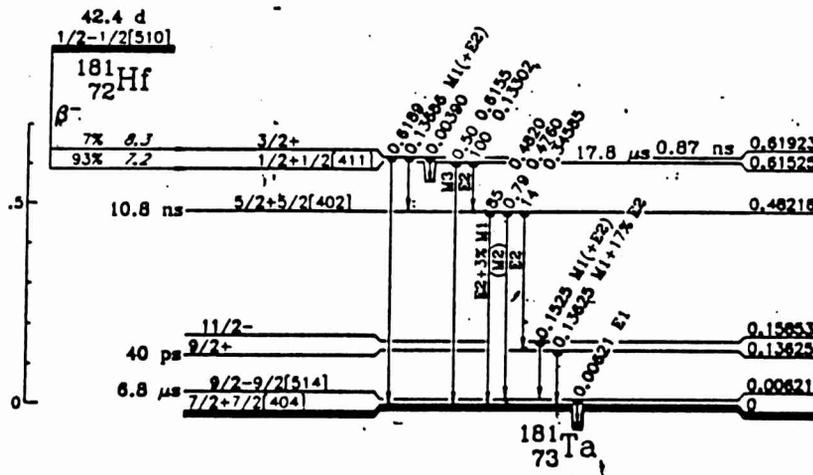


Figura 6: Cascada radioactiva del ^{181}Hf

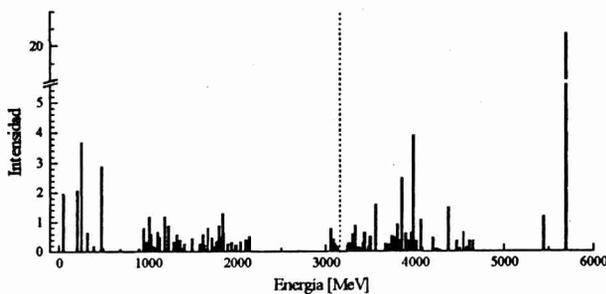


Figura N° 7: Intensidades de la radiación gamma emitida por el ^{181}Hf . La línea de puntos corresponde al promedio pesado de las energías.

Como se observa en la figura 7, para alcanzar su estado fundamental, el ^{181}Hf , emite radiación gama con un rango muy amplio de energías (entre 45 y 5700 keV). Sus intensidades están distribuidas según muestra la figura 8, en donde el rayo gama de mayor intensidad coincide con el de mayor

energía (5695.9 keV) y la energía promedio (pesada por las intensidades) es de 3169 keV. Esta radiación atraviesa casi sin atenuarse la muestra que es de apenas unos milímetros, sin embargo el núcleo recibe un energía de retroceso de 95 eV en el caso de la radiación de mayor energía y de 30 eV para la energía media. Todo este proceso tiene una vida media muy corta de tal manera que en los instantes siguientes a la irradiación todo el ^{181}Hf se encuentra en el estado base.

El isótopo radioactivo ^{181}Hf tiene una vida media de 42.39 días, decae a ^{181}Ta emitiendo β^- . El nuevo isótopo emite radiación gama de varias energías (Figura 6), la cascada radioactiva importante para la técnica PAC es la que forman los rayos de energía 482.18 - 133.02 keV. El estado intermedio tiene un spin de $5/2$ ($1/2 \rightarrow 5/2 \rightarrow 7/2$) y una vida media de 10.8 ns. Su momento cuadrupolar es de 2.41 barn y sus coeficientes de anisotropía son : $A_{22} = -0.289$ y $A_{44} = -0.074$.

Este núcleo posee otra cascada radioactiva formada por los rayos 345.94 - 136.28 keV ($5/2 \rightarrow 9/2 \rightarrow 7/2$) con un estado intermedio de 40 ps de vida media, la cual es muy corta para ser utilizada en una medida PAC. Como la resolución del equipo experimental es del orden de 0.8 ns estas coincidencias se producen a $t = 0$. Además tiene coeficiente de anisotropía positivo ($A_{22} = 0.224$) esto afecta directamente la anisotropía de la otra cascada y la determinación del origen de tiempo a partir de los espectros de coincidencias. La presencia de esta cascada exige al equipo experimental una mejor discriminación de energías para poder separar ambas cascadas.

3.6 Referencias

- 1.- H. Fraufelder and R. M. Steffen, en *Alpha-, Beta- and Gamma -Ray Spectroscopy* editado por K. Siegbahn.
- 2.- A. Ayala, A. López García, G. Leyva y M. Benyacar, enviado a *Solid State Physics*.
- 3.- C.M. Lederer and V.S. Shirley, *Table of isotopes, 7th. Ed.*, J. Wiley and Sons Inc. (1978).
- 4.- R. B. Firestone. *Nuclear Data Sheets* **43** (1984) 289.

Capítulo IV : Discusión sobre los factores de perturbación para campos distribuidos.

4.1 Introducción

La presencia de distorsiones en la estructura cristalina tiene un efecto directo sobre el factor de perturbación. Ante la ausencia de modelos que predigan la forma de la distribución de las distorsiones utilizamos las expresiones descritas en el capítulo II. Para verificar la validez de estas suposiciones, Forker ¹, calculó los factores de perturbación correspondientes a un EFG cuyas componentes V_{xx} y V_{yy} tuviesen distribuciones gaussianas de ancho Δ . Luego ajustó estos espectros con la expresión (2-20) y verificó que este método de análisis introduce fuertes correlaciones entre los parámetros ajustados y sus valores reales.

Inspirados en el trabajo de Forker, decidimos extender sus cálculos a distribuciones mayores al 30 % ya que en los compuestos que estudiamos se presenta esta situación. De la misma manera que Forker, proponemos distribuciones gaussianas en las componentes V_{xx} y V_{yy} con el mismo ancho :

$$\bar{G}_{22}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(V_{xx}, V_{yy}) G_{22}(V_{zz}, \eta, t) dV_{xx} dV_{yy} \quad (1)$$

A partir de esta distribución, utilizando la expresión (2-17) para el factor de perturbación y los σ_{2n} dados en el apéndice B el factor de perturbación promedio es :

$$P(V_{xx}, V_{yy}) = \frac{1}{2\pi\Delta^2} \text{Exp} \left[-\frac{1}{2\Delta^2} ((V_{xx} - V_{xx}^o)^2 + (V_{yy} - V_{yy}^o)^2) \right] \quad (2)$$

Para utilizar los parámetros usuales en un espectro PAC (ω_Q^o, η^o y δ^o) y facilitar el cálculo realizamos los siguientes cambios de variables :

$$\begin{aligned} V_{zz}^o &= -V_{xx}^o - V_{yy}^o \propto \omega_Q^o, & \delta^o &= \frac{\sqrt{2}\Delta}{V_{zz}^o} \\ z &= -(V_{xx} + V_{yy})/V_{zz}^o, & \mu &= (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}^o \\ x &= 1 + \sqrt{2}\delta^o z & y &= \eta_0 + \sqrt{2}\delta^o \mu \end{aligned} \quad (3)$$

entonces :

$$\bar{G}_{22}(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2-y^2} G_{22}(z\omega_Q^0, \mu/z, t) dx dy \quad (4)$$

Integrando numéricamente esta expresión calculamos el factor de perturbación. Además, como en un espectro PAC real cada uno de sus puntos tiene asociado un error, también generamos las incertezas del espectro calculado. A partir de expresión (3-3) que permite deducir el espectro PAC de los espectros de coincidencias, realizando una propagación de errores, obtenemos que el error de cada punto está acotado por:

$$\delta R(t) \leq \frac{\alpha}{\sqrt{n}} e^{\lambda t/2} \quad (5)$$

donde α es una constante del orden de 0.75 que depende del factor de anisotropía, λ la vida media del estado intermedio y n

el número máximo de coincidencias en el espectro tomado a 180°.

En la Figura 1 graficamos un conjunto típico de factores de perturbación calculados utilizando (4). El rango de tiempo ($t \omega_Q < 1$) fue elegido teniendo en cuenta las frecuencia cuadrupolares medidas en BaTiO₃, sin embargo repetimos algunos cálculos y ajustes utilizando tiempos más largos y no se observaron diferencias importantes.

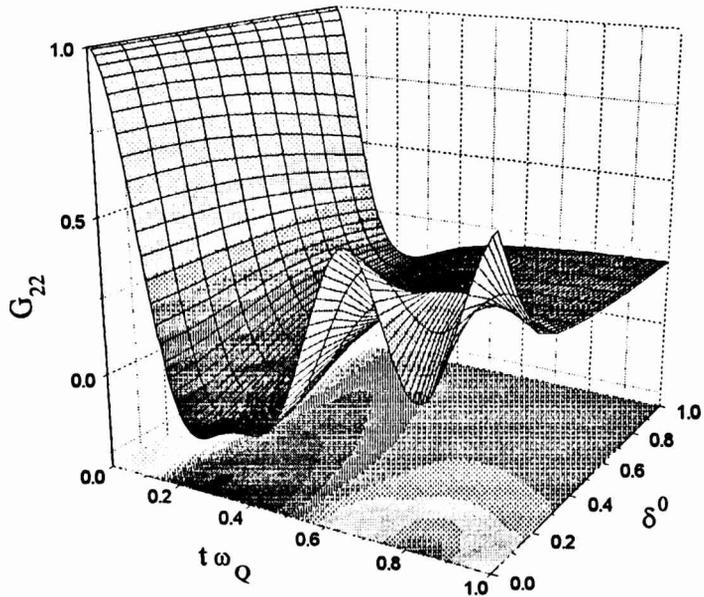


Figura 1 :Factores de perturbación generados con $\eta^0 = 0.5$ graficados en función de δ^0 .

4.2 Resultado de los ajustes

Los espectros calculados fueron ajustados con las mismas rutinas de cuadrados mínimos no lineales que utilizamos con los espectros reales. En primer lugar usamos como función de ajuste el factor de perturbación con distribución gaussiana (ecuación (2-20)). De estos ajustes obtenemos ω_Q , η y δ y los compararemos con los parámetros reales del factor de perturbación: ω_Q° , η° y δ° . La calidad del ajuste fue evaluada calculando la función χ^2 para cada uno de los valores de η° y δ° (Figura 2). En general, La expresión (2-20) reproduce bien los espectros

calculados, los mejores ajustes corresponden a distribuciones menores al 20 % y empeoran progresivamente cuando aumentan η° y δ° . En la región con $\delta^\circ \sim 0.2$ y $\eta^\circ \sim 0.5$ se observa un máximo en χ^2 , que corresponde, como se puede ver en la figura 1, a zona en donde se produce un cambio de comportamiento en G_{22} . Cuando δ° es próximo a cero, el factor de perturbación está determinado por las oscilaciones

correspondientes a ω_n , al aumentar la distribución transición las exponenciales suavizan el espectro y sólo se observa un valle y luego se mantiene casi constante. Aunque para otros valores de η° , los ajustes en la región $\delta^\circ \sim 0.2$ son mejores, aparecen algunas pequeñas irregularidades en los parámetros obtenidos. Para todos los valores de η° y δ° calculados no es posible obtener ajustes razonables utilizando el factor de perturbación con distribución lorentziana (ecuación (2-22)).

Para discutir la correlación entre δ° y η° con los parámetros obtenidos de los ajustes, es necesario no sólo tener en cuenta la calidad de los ajustes, ya que el objetivo de estos cálculos es buscar las condiciones en que es posible determinar δ° y η° a partir de los resultados

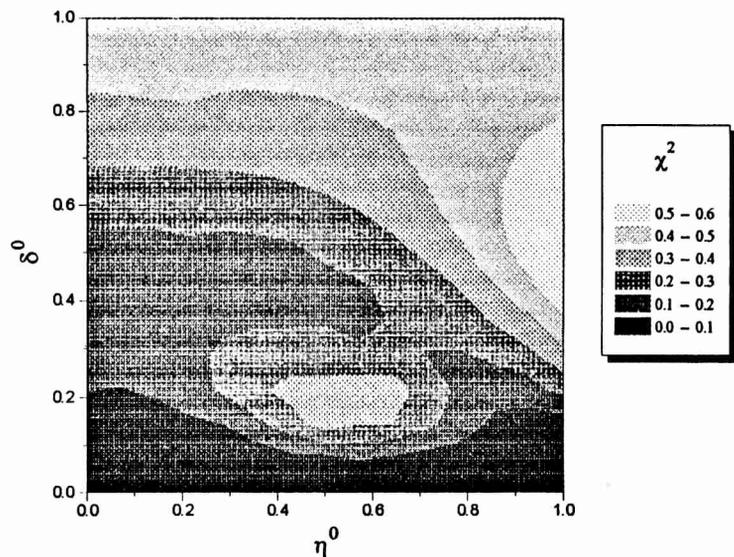


Figura 2 : Bondad del ajuste en función del parámetro de asimetría y la distribución.

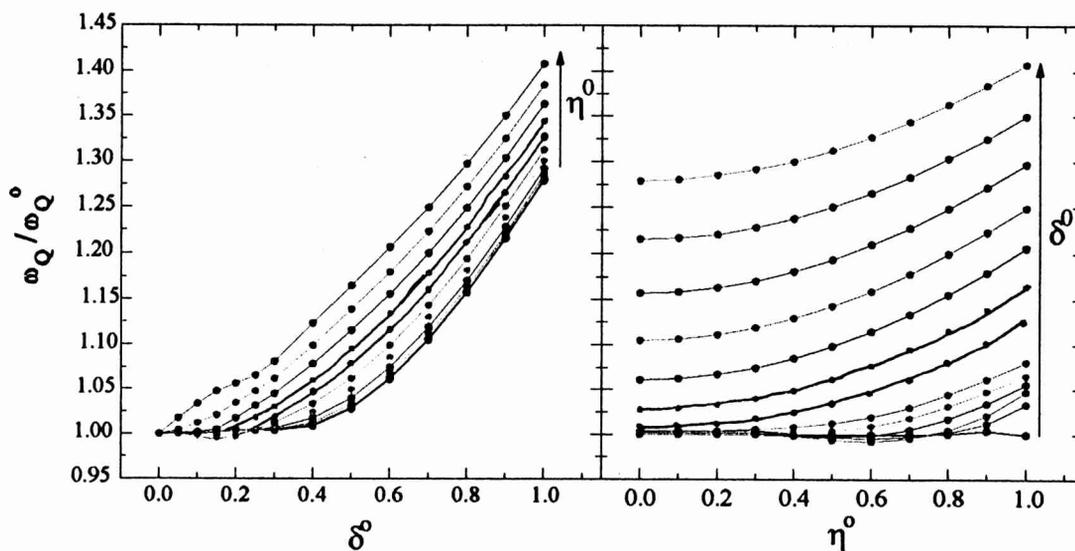


Figura 3 : Frecuencia de interacción cuadrupolar ajustada en función de δ° y de η° .

de los ajustes en espectros reales.

La frecuencia de interacción aumenta uniformemente tanto con el parámetro de asimetría como con la distribución (Figura 3). Aún para $\eta^{\circ} = 0$, en donde las condiciones son más favorables para (2-20), se observa esta dependencia a raíz de que aunque el parámetro de asimetría promedio es cero hay una distribución entorno de este valor, mientras que en (2-20) la distribución afecta sólo a ω_Q . Con $\delta^{\circ} < 0.3$ nuestros cálculos coinciden con los de Forker, aunque hay que notar que la figura 5 de su trabajo corresponde a ω_1 .

El parámetro de asimetría es el más afectado por la presencia de la distribución. Con $\eta^{\circ}=0$,

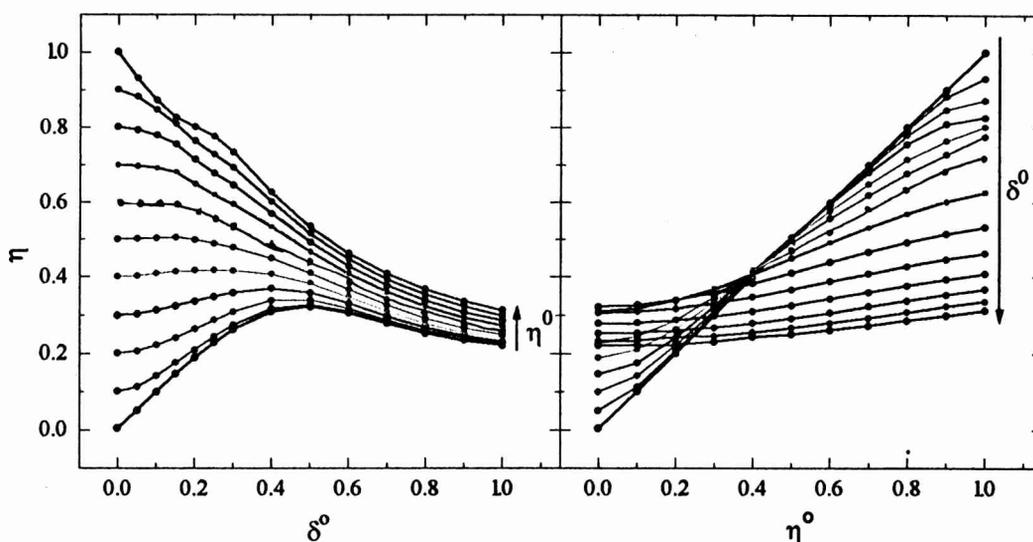


Figura 5 : Parámetro de asimetría ajustado como función del η° y δ° .

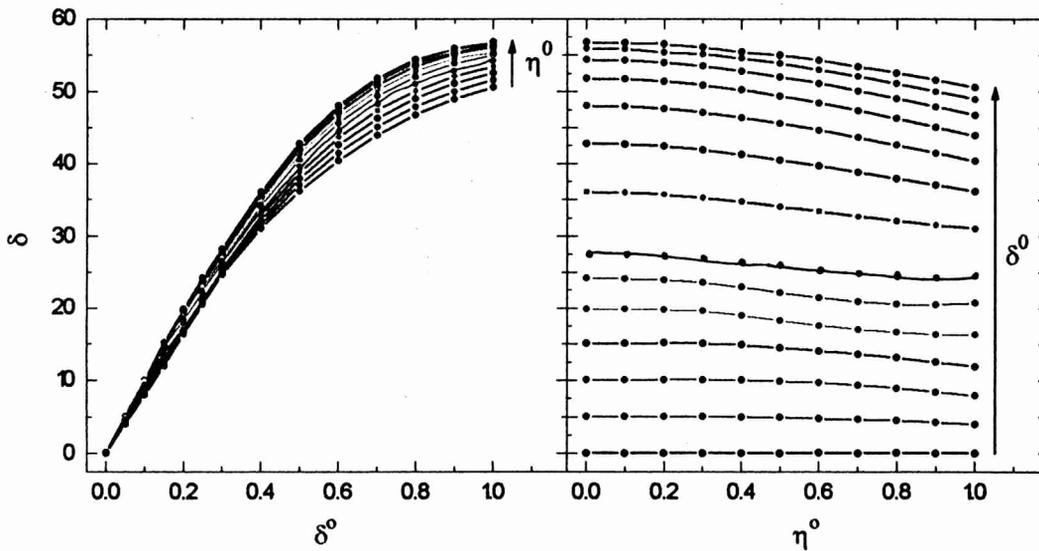


Figura 6 : Parámetro de distribución ajustado en función de δ^0 y η^0 .

el obtenido del ajuste aumenta hasta 0.32 en $\delta^0 = 0.5$ y luego cae hasta 0.22 en $\delta^0 = 1$. Por otro lado con $\eta^0 = 1$, el parámetro de asimetría ajustado disminuye uniformemente hasta 0.31 en $\delta^0 = 1$. El comportamiento de los ajustes en los valores intermedios de η^0 están acotados dentro de los de 0 y 1, como se puede observar en la figura 4. En la región de $\delta^0 > 0.5$ todos los valores de η están dentro de un intervalo de ~ 0.15 . Si realizamos ajustes de espectros reales en esta situación no sería posible precisar el η pues quedaría oculto por los errores experimentales.

Un situación similar se produce con el parámetro de la distribución (Figura 5). Con distribuciones bajas el δ ajustado no difiere mucho del valor real, sin embargo cuando la distribución real aumenta δ varía más lentamente hasta un valor máximo de $\sim 50\%$. Cuando las distribuciones son altas, para todos los η^0 , la distribución ajustada no varía mucho en torno del 55%, de esta manera en el caso de δ también se pierde la información del δ^0 real.

Los resultados anteriores muestran que hay una fuerte correlación entre los parámetros de ajuste que llega hasta indeterminar algunos de ellos. Sin embargo, los ajustes realizados con (2-20) no representan exactamente a los realizados en espectros reales. Para tratar estos espectros es necesario realizar algunas modificaciones en la función de ajuste para contemplar las incertezas experimentales.

4.3 Incertezas experimentales

En los espectros PAC obtenidos de medidas reales hay incertezas en el origen del tiempo y la anisotropía experimental que no permiten conocerlos exactamente. A raíz de ello, estas variables pasan a ser parámetros de ajuste. Además, la presencia de núcleos sonda en sitios de EFG nulo, absorción anisotrópica de la radiación o errores sistemáticos al obtener el $R(t)$ de los espectros de coincidencias (por ej. las coincidencias accidentales incorrectas, ver cap. 3.2) pueden producir una base sobre la cual está montado el espectro. Este efecto se tiene en cuenta agregando en la función un nuevo parámetro f_0 independiente del tiempo. De esta manera la nueva función de ajuste será :

$$R(t) = f_0 + A_{22}(\sigma_0 + \sum_n \sigma_n \cos(\omega_n(t-t_0))) e^{-(\omega_n \delta t)^2/2} \quad (6)$$

Los nuevos parámetros también están correlacionados con η° y δ° , pero permiten mejorar los ajustes. Si bien, al aumentar el número de variables de ajuste la bondad del ajuste χ^2 siempre disminuye, si no incluimos f_0 casi no hay diferencias con la figura 2. La combinación de A_{22} y f_0 variables disminuye el χ^2 para todos los δ° y η° (Figura 6) Estos ajustes son indudablemente mejores que los correspondientes a la figura 2, aunque es necesario tener bien presente la dependencia de los nuevos parámetros con η° y δ° .

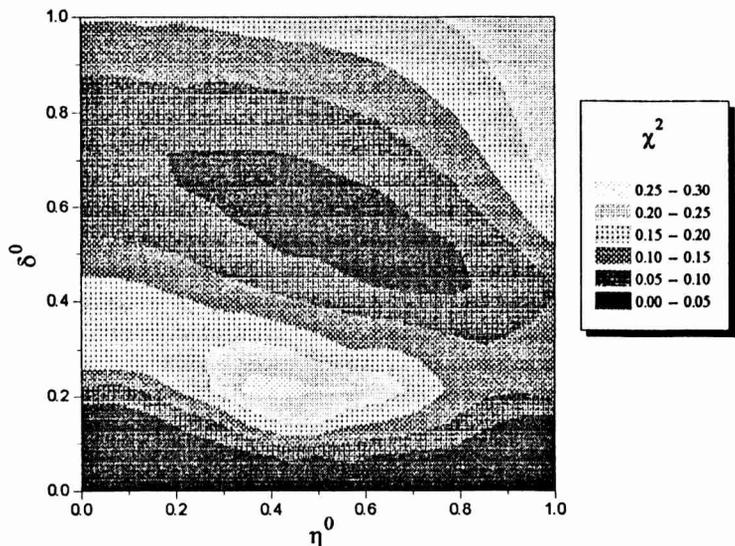


Figura 6 : Bondad del ajuste en función de δ° y η° .

En la figura 7 mostramos la variación del corrimiento del origen de tiempo en los ajustes con la ecuación (6). Si bien hay una dependencia apreciable del parámetro t_0 con δ° y η° , el corrimiento no alcanza a ser de uno. Recordemos que los espectros PAC obtenidos de los espectros de coincidencias son discretos (ver Capítulo 3.2) y el origen de tiempo determinado de ellos tiene al menos un error de un canal. En

consecuencia, no podemos diferenciar si el t_0 obtenido de ajustar espectros reales es originado por la correlación entre los parámetros o es su propio error experimental.

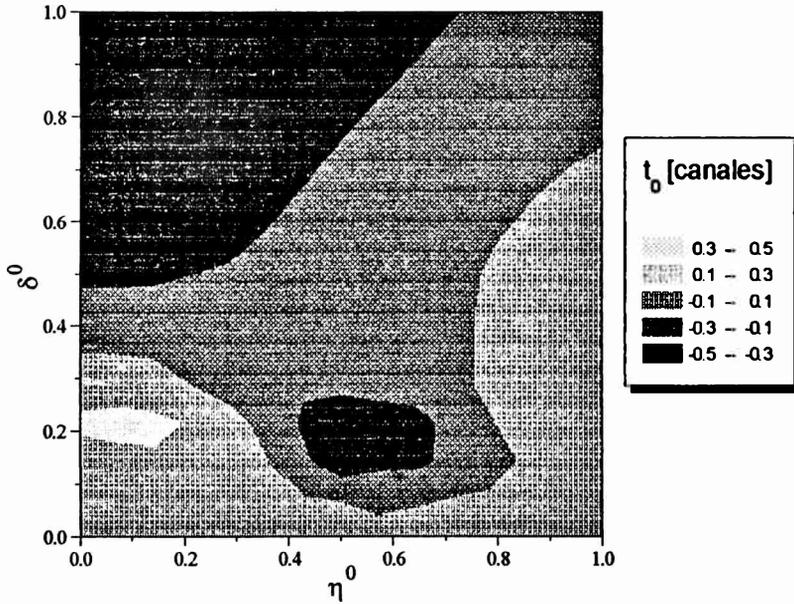


Figura 7 : Corrimiento del origen de tiempo como consecuencia del ajuste.

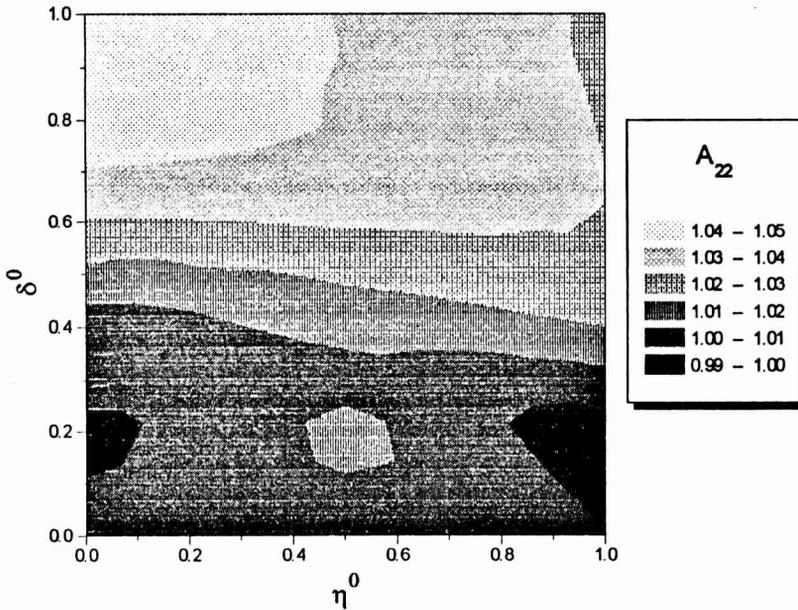


Figura 8 : Coeficiente de anisotropía como función de η^0 y δ^0

El coeficiente de anisotropía experimental ajustado tiene una variación menor al 5 % (Figura 8) y la mayor parte de ella se produce para $\delta^0 > 0.5$. Para analizar el peso de esta variación debemos recurrir nuevamente al capítulo 3, el A_{22} no solo está determinado por la sonda

radioactiva, sino también por factores geométricos que dependen del dispositivo experimental. Estos factores no se pueden determinar exactamente de tal manera que las diferencias que introduce la correlación (menores al 5 %) quedan enmascarados por ellos.

La última de las nuevas variables, f_0 , es afectada en forma más evidente por la correlación producida en el ajuste. Como se observa en la figura 9, el factor f_0 tiene un comportamiento similar a A_{22} . Sufre una pequeña variación para $\delta^\circ < 0.5$ (nótese que la escala corresponde a $-f_0$) y luego su valor absoluto aumenta hasta 0.04, de tal manera que la suma $A_{22} + f_0 \sim 1$. Todos los valores de f_0 ajustados son negativos, esto impide que sean interpretados como núcleos sonda en sitios de EFG nulo. Por otro lado, los errores sistemáticos que dan lugar a $f_0 \neq 0$ pueden ser evitados teniendo cuidado al determinar las coincidencias accidentales y los factores de normalización de los espectros de coincidencias. En consecuencia el factor de corrección f_0 es un indicador de la presencia de correlaciones entre los parámetros hiperfinos originadas por el modelo utilizado en el ajuste.

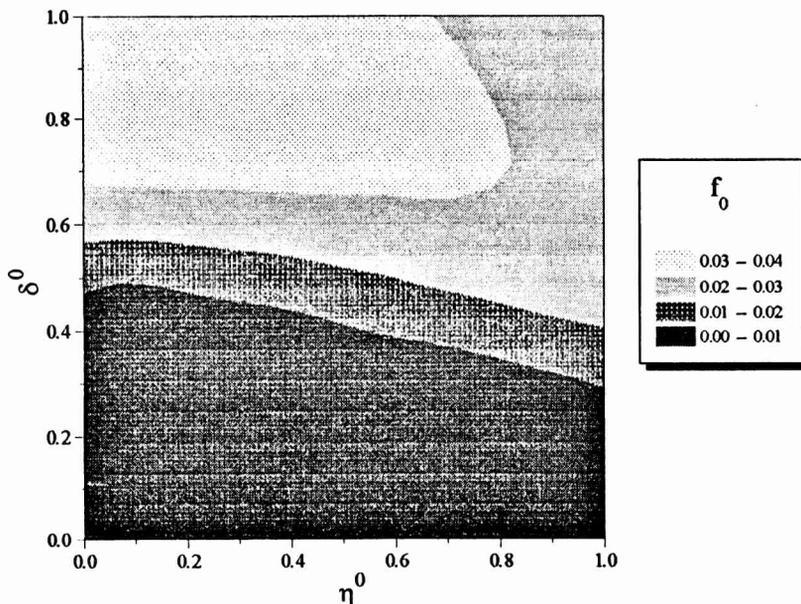


Figura 9 : Base del espectro PAC en función de η° y δ° .

Por último, en la figura 10, mostramos los valores de la frecuencia cuadrupolar, el parámetro de asimetría y el de distribución al ajustar con la función (6) los factores de perturbación generados con (4). A grandes rasgos los comportamientos son similares a los obtenidos con (2-20). La frecuencia cuadrupolar también aumenta con η° y δ° , pero de modo más suave. Alrededor de $\delta^\circ=0.2$ se observan irregularidades que coinciden con una de las regiones en

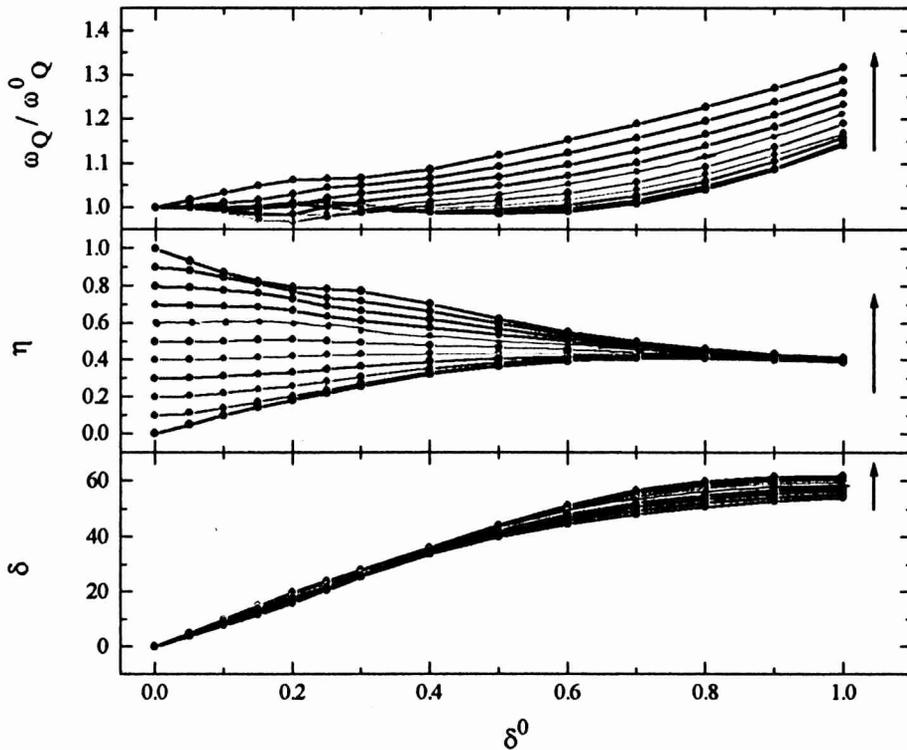


Figura 10 : Parámetros hiperfinos ajustados con la ecuación (6) en función de la distribución. La flecha indica la dirección de crecimiento de η° .

que χ^2 es máximo. Aquí se hace evidente una nueva fuente de errores, el algoritmo de ajuste. El algoritmo de cuadrados mínimos se limita a buscar el menor valor de χ^2 y puede originar resultados sin sentido físico. Cuanto mejor represente la función de ajuste los datos experimentales hay menor posibilidad de que se produzca esta situación. Nuevamente el parámetro de asimetría sufre las consecuencias más importantes de la simplicidad del modelo. Conforme aumenta δ° los valores ajustados de η convergen hasta que, a partir de $\delta^\circ = 0.6$, es muy difícil diferenciar los distintos η° , para la distribución máxima todos los η están entre 0.39 y 0.41. En el caso de la distribución, los resultados son similares a los obtenidos con (2-20), salvo que δ es casi independiente de η° .

Los resultados mostrados en la figura 10 son los que mejor representan un medida real pues la función de ajustes es la misma que utilizamos en esos casos. Para distribuciones menores a 0.5 es posible obtener los valores reales de ω_Q° , η° y δ° a partir de los valores ajustados y la figura 10. Cuando la distribución aumenta η y δ se indeterminan y hacen imposible determinar los parámetros reales. Por ejemplo, supongamos un espectro en donde ajustamos $\eta=0.5$ y $\delta=50\%$, esto corresponde según la figura 10 a $\eta^\circ \in [0.5, 1]$, $\delta^\circ \in [0.55, 0.70]$ y ω_Q entre 1.05 y 1.20 veces

mayor que ω_Q° .

4.4 Distribuciones lorentzianas

La otra función de distribución que propusimos en el capítulo II fue la de Lorentz. El factor de perturbación distribuido según esta función es tan utilizado como el gaussiano. Como también mostramos en el capítulo II, ambos dan factores de perturbación bien distintos. A continuación realizaremos estudiaremos la correlación entre los parámetros hiperfinos en el caso de distribuciones lorentzianas.

En este caso también podemos suponer que las componentes V_{xx} y V_{yy} tiene distribuciones del mismo ancho Δ . A diferencia de la gaussiana, la distribución de Lorentz, no disminuye tan rápidamente, por ejemplo la variación que necesita un desplazamiento de 1000Δ en la lorentziana se alcanza con sólo 7.43Δ en la gaussiana. Esto tiene como consecuencia un gran incremento en el tiempo de cálculo, mientras que es poco probable que las componentes del gradiente de campo eléctrico varíen dentro de un rango tan amplio. Como una alternativa a esta situación decidimos truncar las lorentzianas limitándolas al intervalo $[-\varphi, \varphi]$, entonces :

$$P(V_{xx}, V_{yy}) = \frac{\Delta^2}{4 \arctan^2(\varphi)} (\Delta^2 + (V_{xx} - V_{xx}^o)^2)^{-1} (\Delta^2 + (V_{yy} - V_{yy}^o)^2)^{-1} \quad (7)$$

Si procedemos de forma similar al caso de la gaussiana y realizamos los siguientes cambios de variables :

$$\begin{aligned} V_{zz}^o &= -V_{xx}^o - V_{yy}^o \propto \omega_Q^o, & \delta &= \frac{2\Delta}{V_{zz}^o} \\ z &= -(V_{xx} + V_{yy})/V_{zz}^o, & \mu &= (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}^o \\ x &= (1+z)/\delta & e & y = (\eta_0 + \mu)/\delta \end{aligned} \quad (8)$$

obtenemos la siguiente expresión para el factor de perturbación distribuido según funciones lorentzianas :

$$\bar{G}_{22}(t) = \frac{1}{4 \arctan^2(\varphi)} \int_{-\varphi}^{\varphi} \int_{-\varphi}^{\varphi} \frac{1}{1+x^2} \frac{1}{1+y^2} G_{22}(z\omega_Q^o, \mu/z, t) dx dy \quad (9)$$

Nuevamente integrando numéricamente esta expresión generamos espectros PAC con η^0 y δ^0 en el rango $[0,1]$. Luego los ajustamos con la expresión (6) utilizando el factor de perturbación distribuido de forma lorentziana (2-22). En la figura 11 graficamos la bondad del ajuste como función de η^0 y δ^0 . Aunque nuevamente se observa un máximo de χ^2 en $\eta \sim 0.4$ y $\delta \sim 0.2$, los espectros son bien ajustados para todos los valores calculados. De la misma manera que en el caso de las gaussianas, en la región de transición entre espectros con oscilaciones bien definidas y espectros con un solo valle se obtienen los peores ajustes utilizando (6).

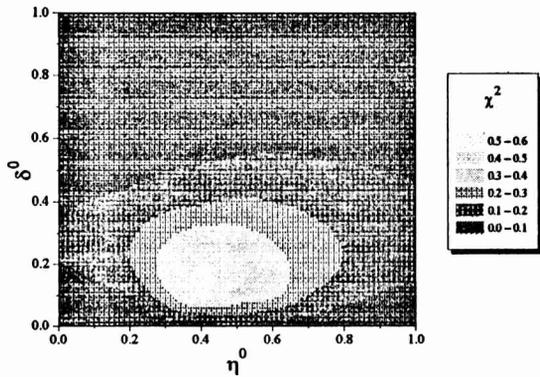


Figura 11 : Bondad del ajuste como función de δ^0 y η^0 .

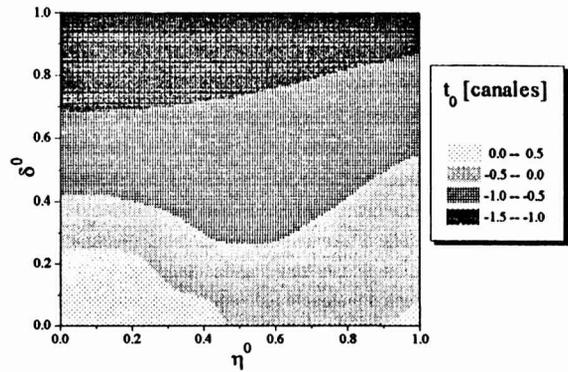


Figura 12 :Corrimiento del origen de tiempo en función de δ^0 y η^0 .

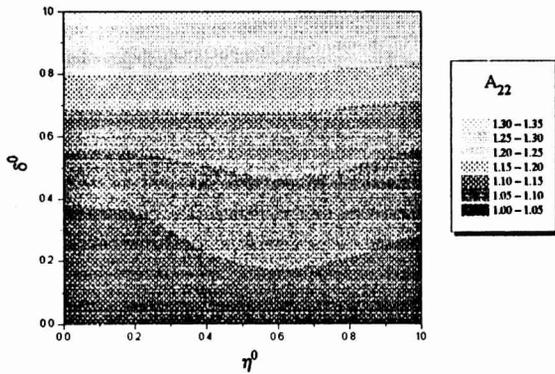


Figura 13 :Coeficiente de anisotropía experimental obtenido de los ajustes.

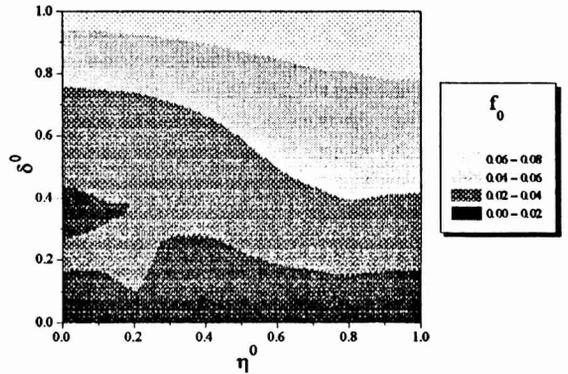


Figura 14 :Desplazamiento vertical de los espectros como función de δ^0 y η^0 .

A grandes rasgos la correlación entre los parámetros ajustados es similar al caso de las gaussianas. Las tres variables que fueron incorporadas para contemplar los errores experimentales (t_0 , A_{22} y f_0 , figuras 12,13 y 14) sufren modificaciones importantes cuando pasan a ser parámetros

de ajuste. Sin embargo, ellas absorben algunas deficiencias del modelo y permiten que los parámetros hiperfinos (Figura 15) sean menos dependientes de δ° y η° . Así, ω_Q tiene una variación menor al 20 %, mientras que si fijamos los valores de t_0 , A_{22} y f_0 aumenta un 60 % cuando $\delta^\circ \sim 1$. Los valores de η obtenidos en espectros con $0.2 \leq \eta^\circ \leq 0.6$ son muy próximos al valor real, aún cuando las distribuciones son grandes. En esta situación, $\delta^\circ \sim 1$, el parámetro de asimetría se encuentra distribuido en un intervalo mayor de valores que permite diferenciar valores altos y bajos de η° . Por último, la distribución aumenta junto con δ° pero disminuye con η° y su valor máximo es próximo al 60 % (según el valor de η°).

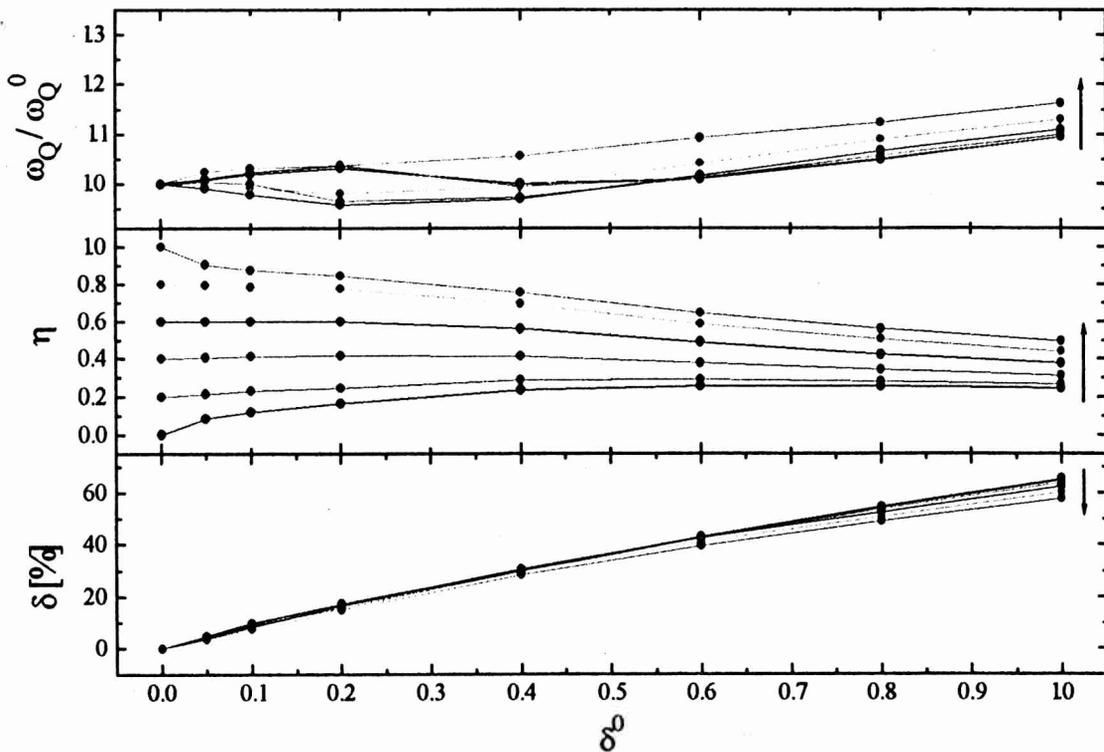


Figura 15 : Parámetros hiperfinos ajustados como función de la distribución. La flecha indica la dirección de crecimiento de η° .

En los espectros con distribuciones lorentzianas es posible obtener los parámetros reales para todos los valores de δ° y η° . En particular η , que usando gaussianas se indeterminaba, es casi independiente de δ° cuando toma valores entre 0.2 y 0.6. Si planteamos el mismo ejemplo que en el caso gaussiano ($\eta=0.5$, $\delta=50\%$) obtenemos que $\eta^\circ \sim 0.8$, $\delta^\circ \in [0.75, 0.80]$ y $\omega_Q/\omega_Q^\circ \in [1.08, 1.14]$.

4.5 Conclusiones

Los cálculos previos muestran que es necesario tener un especial cuidado en la interpretación de los resultados de los ajustes de espectros PAC. Como resultado de la crudeza de las aproximaciones realizadas en (2-20) y (2-22) un importante error sistemático es introducido por el ajuste. Si bien hay regiones donde los valores ajustados de η y δ son próximos a los valores reales, debería ser parte del análisis de los resultados la corrección de estos valores para obtener η° y δ° .

Las correlaciones entre los parámetros que aparecen como consecuencia de utilizar modelos muy simples para describir distribuciones en el EFG reducen el conjunto de valores que estos pueden tomar. Así, por ejemplo, el valor de η en el caso gaussiano es prácticamente constante cuando la distribución es mayor que 0.5 (Figura 10). Sin embargo, al ajustar espectros reales es posible obtener valores fuera de este conjunto. Esto puede ser un indicador de que las distribuciones propuestas para las componentes del EFG no son correctas.

El algoritmo matemático que permite determinar ajustar los parámetros, puede significar una nueva fuente de error debido a las deficiencias del modelo. Cuando este no representa muy bien los espectros (por ej. para $\delta^\circ \sim 0.2$) el mínimo de χ^2 puede corresponder a valores de los parámetros sin sentido físico. Este problema tiene solución cuando se dispone de suficiente información como para distinguir estos mínimos y es posible establecer cotas sobre los parámetros para obtener valores más fidedignos.

4.7 Referencias

- 1.- M. Forker, *Nucl. Instr. and Meth.* **106** (1973) 121.

Capítulo V: Medidas de difracción de rayos x y correlaciones angulares en $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$

5.1 Síntesis

Como describimos previamente el BaTiO_3 y BaHfO_3 son compuestos con estructuras tipo perovskita, donde ambos cationes B (Ti y Hf) tienen valencia nominal 4^+ , sus radios iónicos son menores al del Ba^{+2} y sus configuraciones electrónicas son $3d^2 4s^2$ y $5d^2 6s^2$ respectivamente. Estas propiedades permiten suponer que ambos compuestos pueden formar una solución sólida de la forma $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. Payne y Tennery ¹ estudiaron este sistema en el rango de concentraciones $0 \leq x \leq 0.35$. Utilizando difracción de rayos x y midiendo constantes dieléctricas determinaron el diagrama de fases descrito en el capítulo I.

Con el fin de estudiar este sistema mediante correlaciones angulares perturbadas, preparamos la solución sólida $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ con $x = 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 . La síntesis de estos compuestos se realizó por el método de reacciones de estado sólido usando como reactivos BaCO_3 , TiO_2 y HfO_2 de pureza 99.998. Proporciones adecuadas de estos compuestos fueron mezcladas en un mortero de ágata, y luego se hicieron pastillas utilizando una presión de 100 MPascal. Las pastillas fueron tratadas a 1300°C durante un total de 10 horas, con varios molidos intermedios.

5.2 Difracción de rayos x

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados a través de medidas de difracción de rayos x (DRX). En la figura 1 mostramos estos resultados junto con los espectros de BaTiO_3 ($x=0.0$) y BaHfO_3 ($x=1.0$), en ella observamos que los espectros con $0.05 \leq x \leq 0.20$ muestran una única fase. Las reflexiones presentes en estos compuestos se corresponden con las observadas en $x=0.0$ (BaTiO_3) pero desplazadas uniformemente hacia las de $x=1.0$ (BaHfO_3).

Para analizar los espectros DRX utilizamos el programa DBWS-9411PC para refinamiento de estructuras cristalinas basado en el método de Rietveld ². Aunque no es el objetivo de esta tesis determinar las estructuras de estos compuestos, este método de análisis nos permite cotejar el tipo de estructura propuesta con los datos experimentales de una manera más precisa. Suponiendo

que el Hf reemplaza al Ti, utilizaremos las estructuras cristalinas de las fases del BaTiO_3 , descritas en el capítulo I, para analizar los espectros de DRX de las soluciones sólidas $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. Debido a la diferencia entre los factores de dispersión de Ti y Hf, el método de análisis es sensible al intercambio de estos cationes. Aunque no fue posible determinar precisamente las poblaciones relativas de cada uno, en todos los casos obtuvimos valores próximos a la composición nominal.

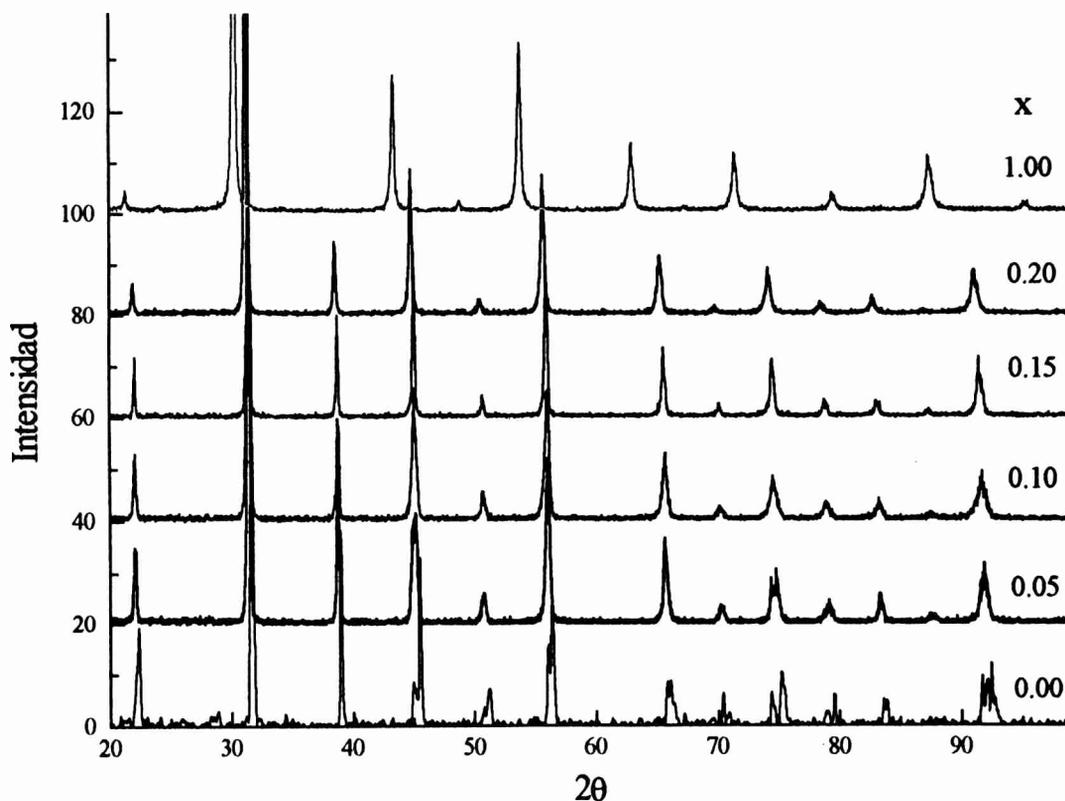


Figura 1: Espectros de difracción de rayos x de la solución sólida $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$.

5.3 Correlaciones angulares perturbadas

Cada uno de los espectros PAC fue tomado siguiendo la metodología descrita en el capítulo III. Para realizar el ajuste de estos espectros en una computadora personal desarrollamos un programa de refinamiento por cuadrados mínimos basados en los programas anteriores utilizados en una computadora μ -VAX (Apéndice C).

Con el fin de estudiar la dependencia con la temperatura del EFG agregamos un horno al dispositivo experimental descrito en el capítulo III. Con este agregado pudimos tomar espectros

PAC entre temperatura ambiente y 1300 K. La estabilidad de la temperatura fue asegurada por un controlador diferencial con fluctuaciones del orden de 1 K.

Teniendo en cuenta la experiencia previa en medidas de correlaciones angulares en perovskitas ³ los espectros de correlaciones angulares perturbadas utilizamos la siguiente metodología de trabajo. Bajo la hipótesis de que la irradiación de la muestra con neutrones produce daño por radiación, tomamos un grupo de espectros incrementando la temperatura y cuidando de mantener la geometría experimental. Este último requerimiento es necesario para poder analizar la variación de A_{22} que depende de los ángulos sólidos subtendidos por los detectores. Según describimos en el capítulo III, si un grupo de núcleos sonda ocupa sitios con un EFG intenso estos se evidencian a través de la disminución de A_{22} .

El proceso de recocido del daño por radiación es irreversible, así que cuando el coeficiente de anisotropía experimental recupera su valor efectivo (entre 0.20 y 0.22) tomamos un segundo conjunto de espectros de donde obtenemos los parámetros hiperfinos en el compuesto que deseamos estudiar sin los defectos generados en la irradiación.

5.5 Resultados

A continuación presentamos los resultados obtenidos en la medidas de difracción de rayos x y correlaciones angulares perturbadas para cada uno de los compuestos estudiados

BaTi_{0.95}Hf_{0.05}O₃

El primer compuesto de la serie que estudiamos contenía un 5% de Hf. Según el diagrama de fases propuesto por Payne y Tennery, este compuesto tiene estructura ortorrómbica a temperatura ambiente con parámetros de celda $a = 4.003 \text{ \AA}$, $b = 5.670 \text{ \AA}$ y $c = 5.706 \text{ \AA}$. Además, la transición ferro-paraeléctrica se produce alrededor de 100 °C. Tomando en cuenta estos resultados, iniciamos el ajuste (Figura 2) con la celda ortorrómbica del BaTiO₃ y obtuvimos los siguientes lados de celda

$$a = 3.9979_2 \text{ \AA}, \quad b = 5.6829_6 \text{ \AA}, \quad c = 5.6873_6 \text{ \AA}$$

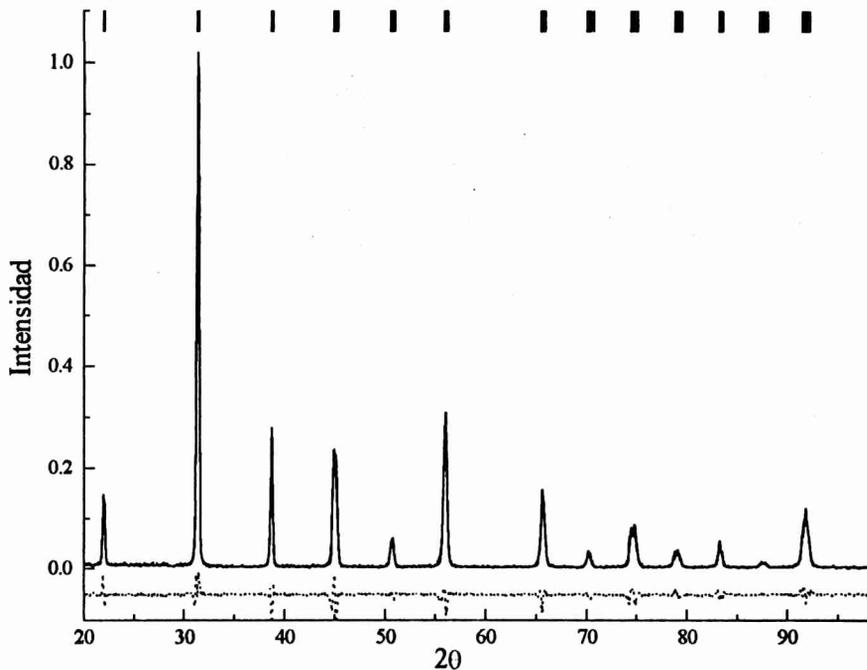


Figura 2: Ajuste Rietveld del espectro DRX de la muestra con $x=0.05$. La línea de puntos es la diferencia del ajuste con los datos experimentales.

En la figura 3 mostramos algunos espectros PAC típicos de la muestra de concentración 0.05 tomados durante la primera etapa. En ellos se observa que la amplitud de la función de perturbación a $t=0$ (I_{22}^{ex} , ya que $G_{22}(0)=1$) aumenta junto con la temperatura y que la principal interacción está caracterizada por una baja frecuencia con una alta distribución. Los espectros PAC fueron ajustados, en todo el rango de temperaturas, con una interacción cuadrupolar estática distribuida de forma lorentziana cuya anisotropía A_{22} es función de la temperatura. A temperatura ambiente, la anisotropía es de ~ 0.14 lo que corresponde a aproximadamente un 30 % de núcleos sonda en sitios con un EFG cuyo correspondiente factor de perturbación decae rápidamente. el resto corresponde a sondas en sitios B de la perovskita.

En la figura 4 se representa la fracción de núcleos en sitios B en función de la temperatura. La línea de la figura 4a indica la secuencia de temperaturas medidas, mostrando claramente que el proceso es irreversible. Graficando el logaritmo de la anisotropía vs la inversa de la temperatura (Figura 4b), obtenemos un comportamiento lineal. Esto indica que al proceso de *recocido* puede asociársele una *energía de activación* dada por la siguiente expresión :

$$f_1(T) = f_1^0 e^{-E_a/k_b T} \quad (1)$$

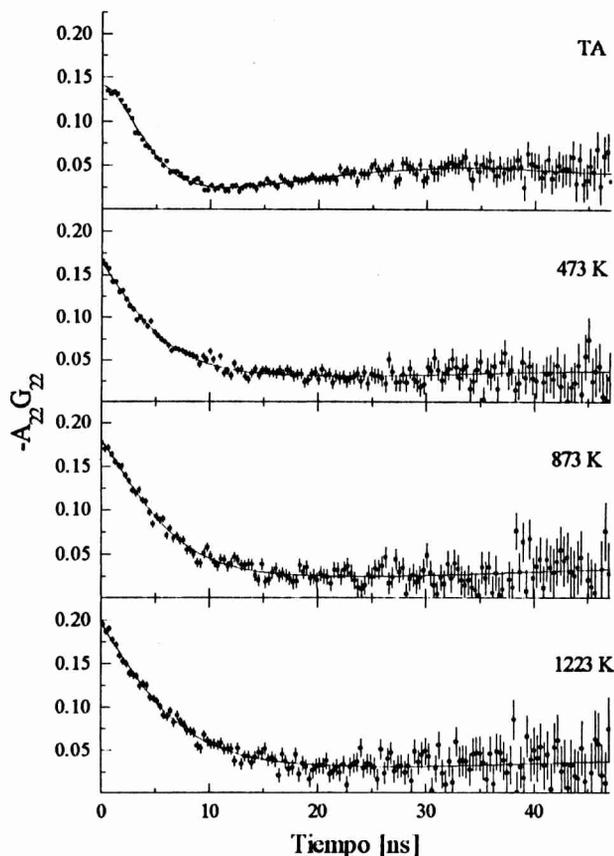


Figura 3: Espectros PAC de la muestra con $x = 0.05$ junto con sus respectivos ajustes

De esta manera, de la pendiente de la recta de la figura 4b se puede calcular E_a , que en este caso es de 11.0₇ meV.

A temperatura ambiente está caracterizada por $\omega_Q = 24_1$ Mrad/s, $\eta = 0.35_4$ y $\delta = 37_3$ %. En la figura 5 graficamos los parámetros hiperfinos en función de la temperatura. La frecuencia de interacción cuadrupolar ω_Q decrece linealmente, con un cambio de pendiente a 407₁₀ K. La distribución aumenta abruptamente por encima de 400 K y luego se mantiene alrededor de 70 %. El parámetro de asimetría es muy difícil de determinar debido a la baja frecuencia y alta distribución, en la primera mitad del rango de temperatura oscila alrededor de 0.3. Con temperaturas mayores que 400 K, el parámetro de asimetría se aproxima a cero, aunque el error obtenido del ajuste es grande. Como en esta región los espectros tienen frecuencias cuadrupolares bajas y distribuciones altas no es posible determinarlo con mayor precisión, por lo tanto decidimos fijarlo en cero.

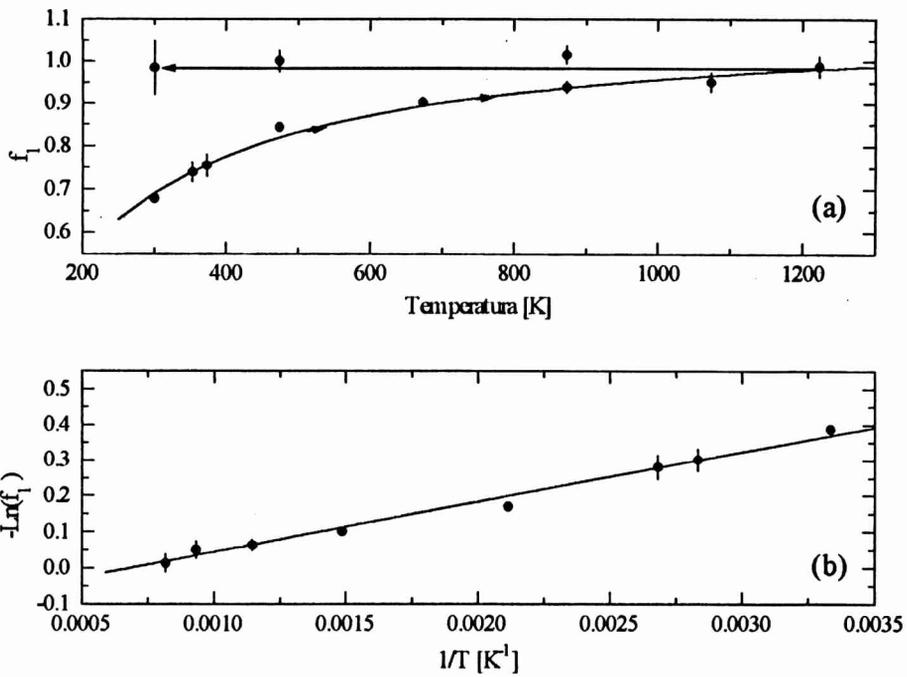


Figura 4: (a) Coeficiente de anisotropía experimental de la muestra con 5 % de Hf. (b) Gráfico tipo Arrhenius .

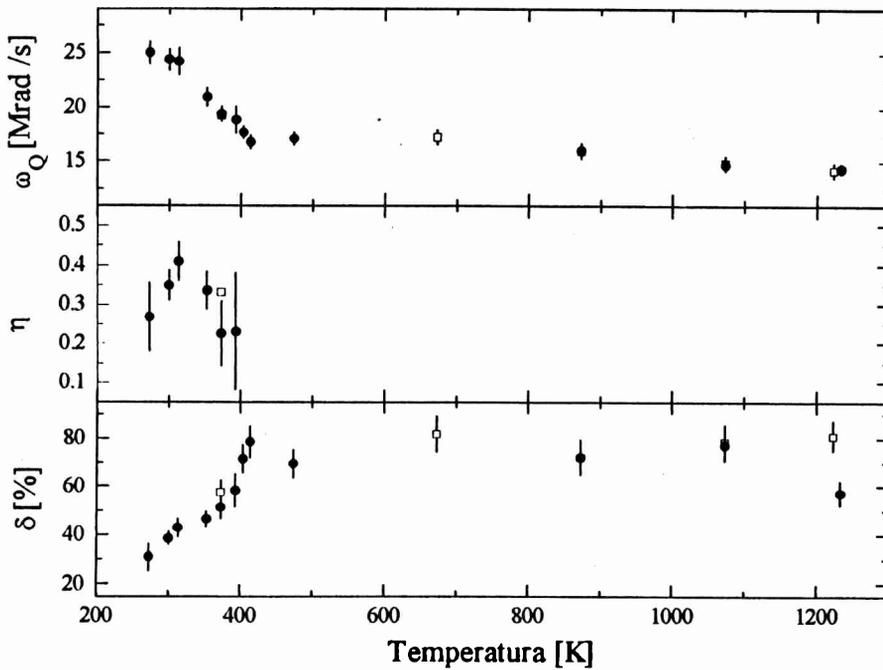


Figura 5: Parámetros hiperfinos de la muestra con $x=0.05$. Los cuadrados y círculos corresponden a la primera y segunda serie de medidas respectivamente.



Según el diagrama de fases obtenido por Payne, para $x=0.10$, la solución sólida posee una celda romboédrica con $a = 4.025 \text{ \AA}$ y $\alpha \approx 90^\circ$. En nuestro caso los mejores ajustes de los espectros DRX se realizaron con una estructura ortorrómbica (Figura 6). Si bien la celda romboédrica indexa todos las reflexiones observadas, no es capaz de reproducir las intensidades tan bien como la ortorrómbica. Utilizando como punto de partida la celda ortorrómbica del BaTiO_3 , obtuvimos los siguientes valores de los parámetros de celda:

$$a = 4.006_1 \text{ \AA}, \quad b = 5.6819_2 \text{ \AA}, \quad c = 5.7045_2 \text{ \AA}$$

mientras que con la celda romboédrica calculamos

$$a = 4.0194_2 \text{ \AA}, \quad \alpha = 89.9_2^\circ$$

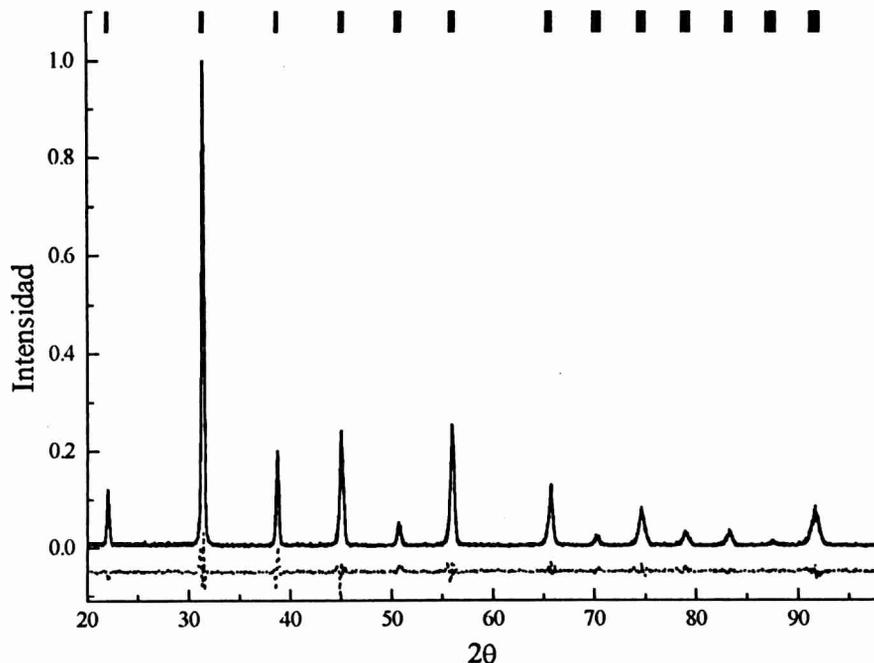


Figura 6: Espectro DRX de la muestra con concentración $x=0.10$, la línea de puntos corresponde a la diferencia entre los datos experimentales y el ajuste Rietveld.

Los espectros PAC fueron tomados siguiendo la misma metodología que en el caso anterior. La figura 7 muestra algunos espectros característicos de este compuesto. En esta figura se observa que en todo en rango de temperaturas los espectros corresponden a una interacción de tipo estático muy distribuida.

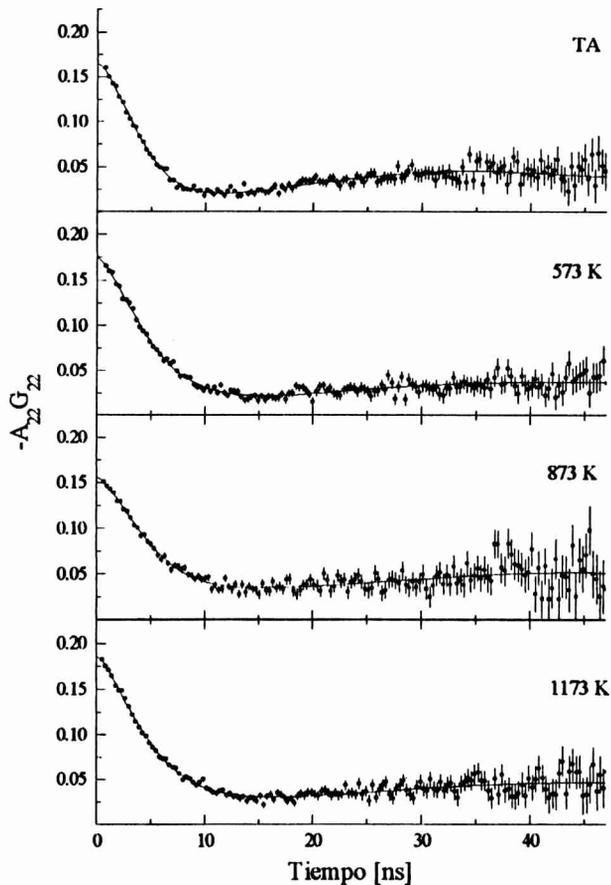


Figura 7: espectros PAC de la muestra con 10 % de Hf junto con sus respectivos ajustes.

Para esta composición también se observa un proceso de recocido del daño por radiación. En la figura 8 mostramos la población del sitio con interacción estática en función de la temperatura. A diferencia de la muestra con 5% de Hf, en el gráfico Arrhenius vemos dos regiones de comportamiento lineal pero con pendientes distintas. Esta situación la podemos describir mediante la siguiente relación :

$$f_1(T) = \begin{cases} f_1^0 e^{-E_a^1/k_b T} & T > T_0 \\ f_1^0 e^{(E_a^2 - E_a^1)/k_b T_0} e^{-E_a^2/k_b T} & T < T_0 \end{cases} \quad (2)$$

Realizando un ajuste con esta expresión de los valores de f_1 obtuvimos que la temperatura T_0 es 680_{20} K, mientras que entre temperatura ambiente y T_0 la pendiente de la recta corresponde a una energía de activación de 7_1 meV y sobre esta temperatura la energía de activación es 69_5 meV.

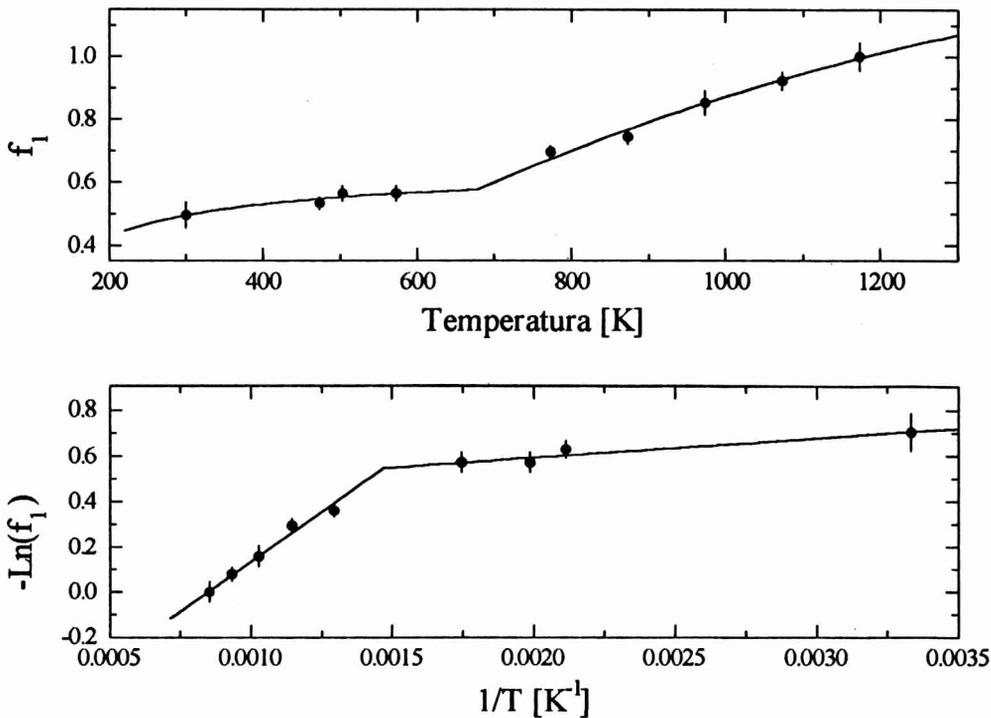


Figura 8: Anisotropía experimental en función de la temperatura.

Los parámetros hiperfinos obtenidos de ajustar los espectros PAC con una interacción estática con distribución lorentziana son graficados en la figura 9. A temperatura ambiente la interacción tiene una frecuencia cuadrupolar de 25.5_6 Mrad/s, un parámetro de asimetría de 0.38_3 , y una distribución del 40_3 %. Entre temperatura ambiente y 400 K la frecuencia disminuye rápidamente hasta cerca de 400 K a partir de donde decrece suavemente. Calculando también en este caso la intersección de las rectas que ajustan la dependencia de ω_Q obtenemos 368, K. El

parámetro de asimetría es constante, mientras que la distribución aumenta hasta llegar al 60 % a 473 K y luego disminuye lentamente.

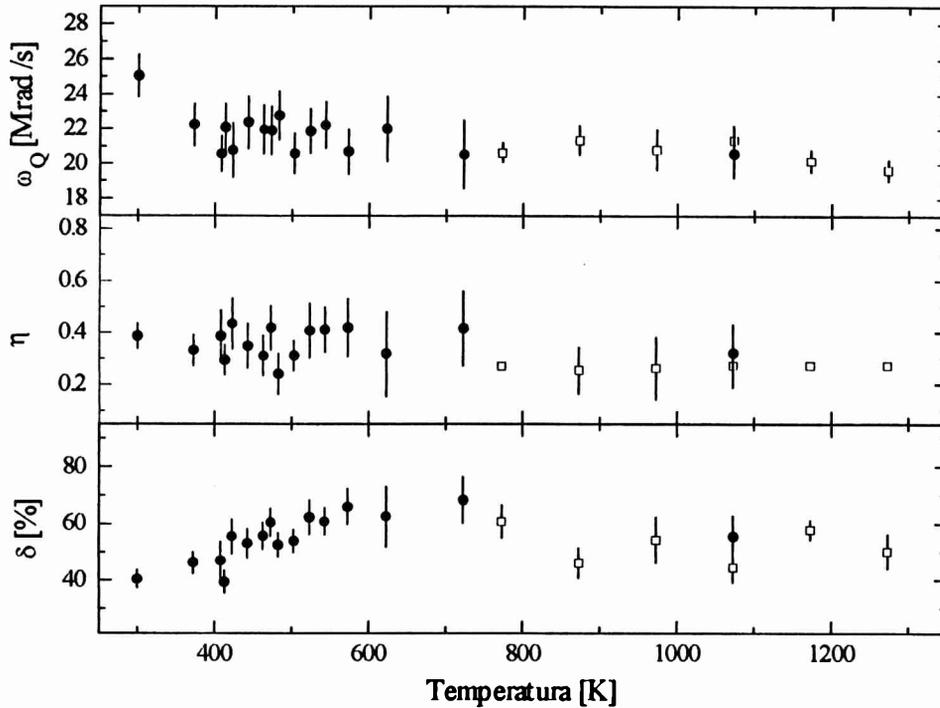


Figura 9: Parámetros hiperfinos de la muestra con $x=0.10$. Los cuadrados y círculos corresponden a la primera y segunda serie de medidas respectivamente.



El espectro de DRX de la muestra de concentración $x=0.15$ fue ajustado, en concordancia con Pyne, con una celda romboédrica (Figura 10). El refinamiento Rietveld del espectro medido con una celda de grupo espacial $R3m$ dio como resultado los siguientes lados de celda:

$$a = 4.0272_1 \text{ \AA}, \quad \alpha = 89.92_9^\circ$$

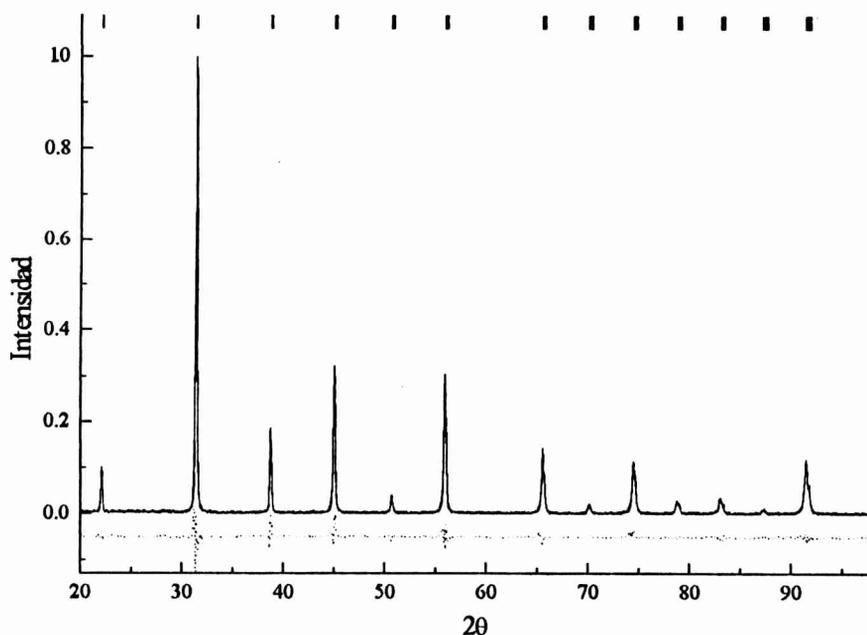


Figura 10: Espectro de DRX de la muestra con $x=0.15$, la línea de puntos corresponde a la diferencia de los datos experimentales con el ajuste Rietveld.

La muestra de concentración 15 % tiene un comportamiento similar a las anteriores. Los espectros PAC corresponden a una interacción cuadrupolar estática en todo el rango de temperaturas (Figura 11). La anisotropía inicial ajustada a temperatura ambiente es 0.145_6 , indicando la presencia de daño por radiación. Nuevamente al realizar los tratamientos térmicos la anisotropía recupera gradualmente su valor. Si realizamos un gráfico de tipo Arrhenius con la población del primer sitio (Figura 12) observamos dos regiones de comportamiento lineal, la primera, debajo

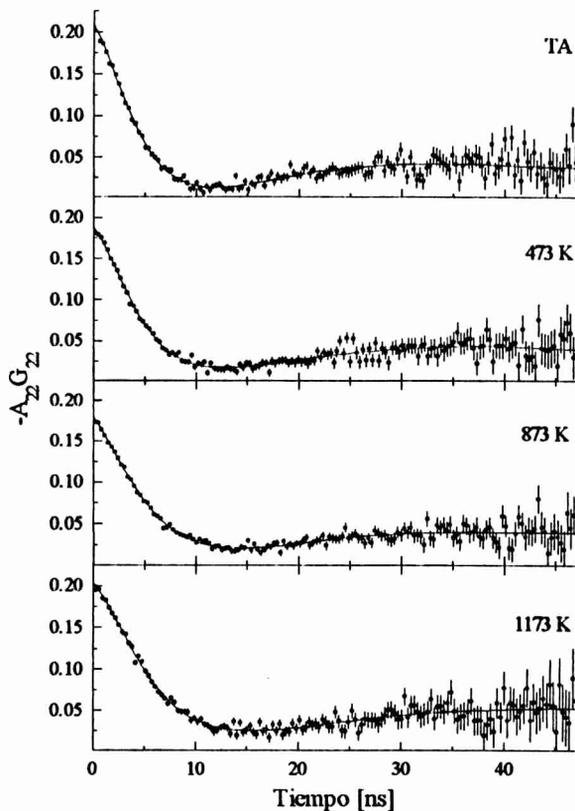


Figura 11: Espectros PAC después del recocido del daño por radiación ($x = 0.15$) para algunas temperaturas características. La línea corresponde al ajuste.

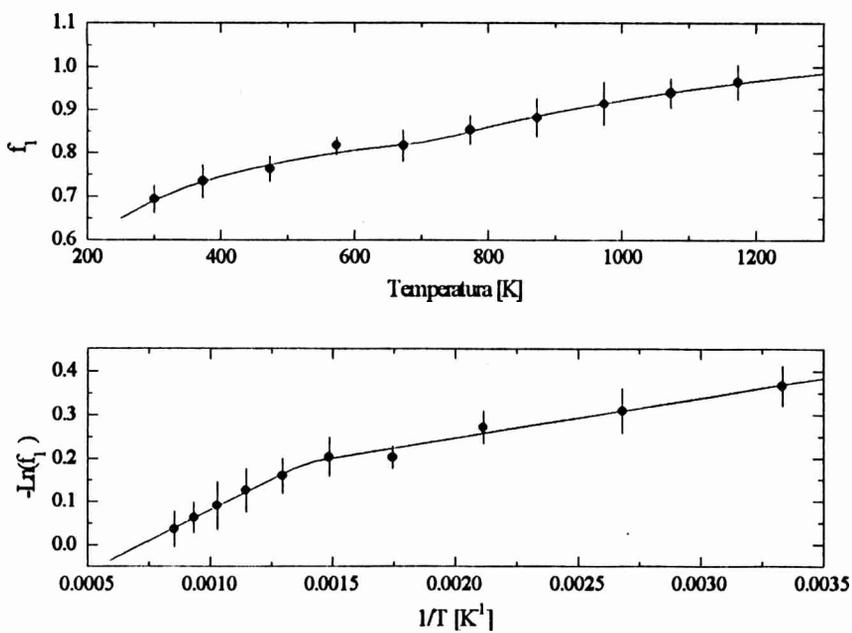


Figura 12: Población del sitio con interacción estática en función de la temperatura para $x = 0.15$.

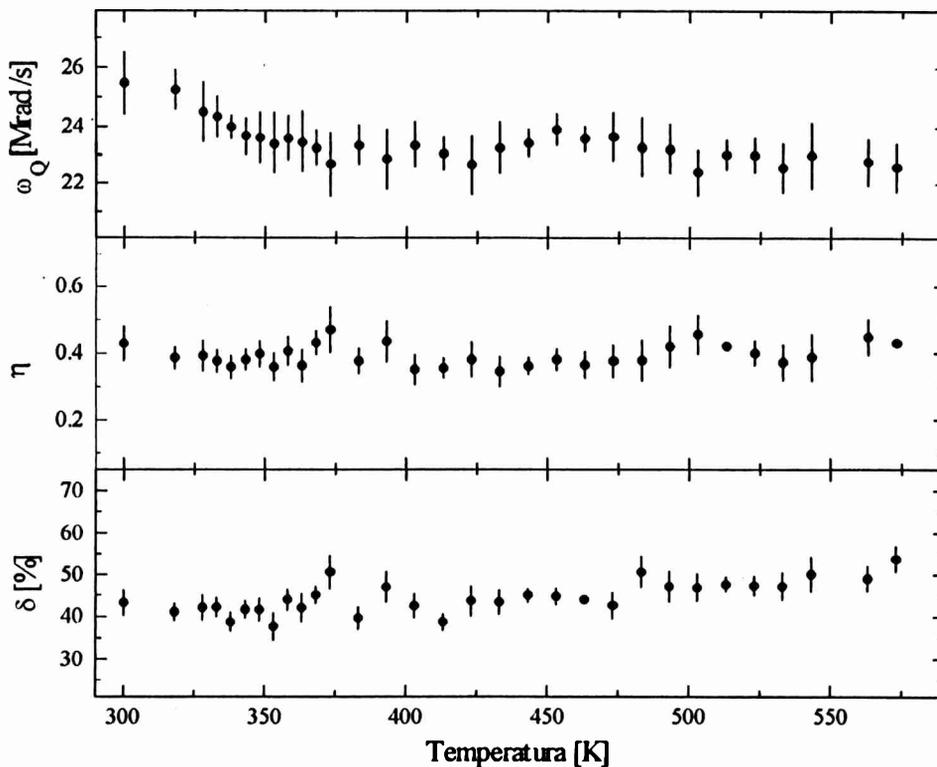


Figura 13: Parámetros hiperfinos de la muestra con $x = 0.15$

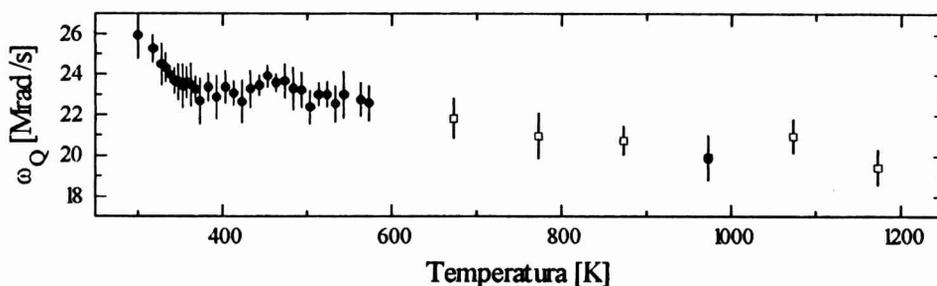


Figura 14: Frecuencia de interacción cuadrupolar para $x = 0.15$ en todo el rango de temperaturas medido.

de los 720_{30} K, caracterizada por $E_a^1 = 7.8_6$ meV y sobre esta temperatura $E_a^1 = 24_2$ meV.

Los parámetros hiperfinos a temperatura ambiente son $\omega_Q = 25_1$ Mrad/s, $\eta = 0.43_3$ y $\delta = 43_3$ %. La frecuencia cuadrupolar disminuye, con un cambio de pendiente alrededor de 349_4 K (Figuras 13 y 14). El parámetro de asimetría se mantiene aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas medidos, mientras que la distribución aumenta muy suavemente.

BaTi_{0.80}Hf_{0.20}O₃

El último compuesto que estudiamos corresponde a un a concentración de 20 % de Hf. Su espectro de difracción de rayos x fue ajustado con una celda romboédrica (Figura 15), con los siguientes parámetros de celda :

$$a = 4.0384_1 \text{ \AA} \text{ y } \alpha = 89.86_1^\circ$$

Los espectros PAC obtenidos para esta composición no muestran grandes diferencias con las concentraciones anteriores. Todos son bien representados por una interacción cuadrupolar estática con una distribución lorentziana (Figura 16). A temperatura ambiente la frecuencia cuadrupolar es $\omega_Q = 29.2$, Mrad/s, el parámetro de asimetría es 0.45_3 y la distribución es 37_2 %.

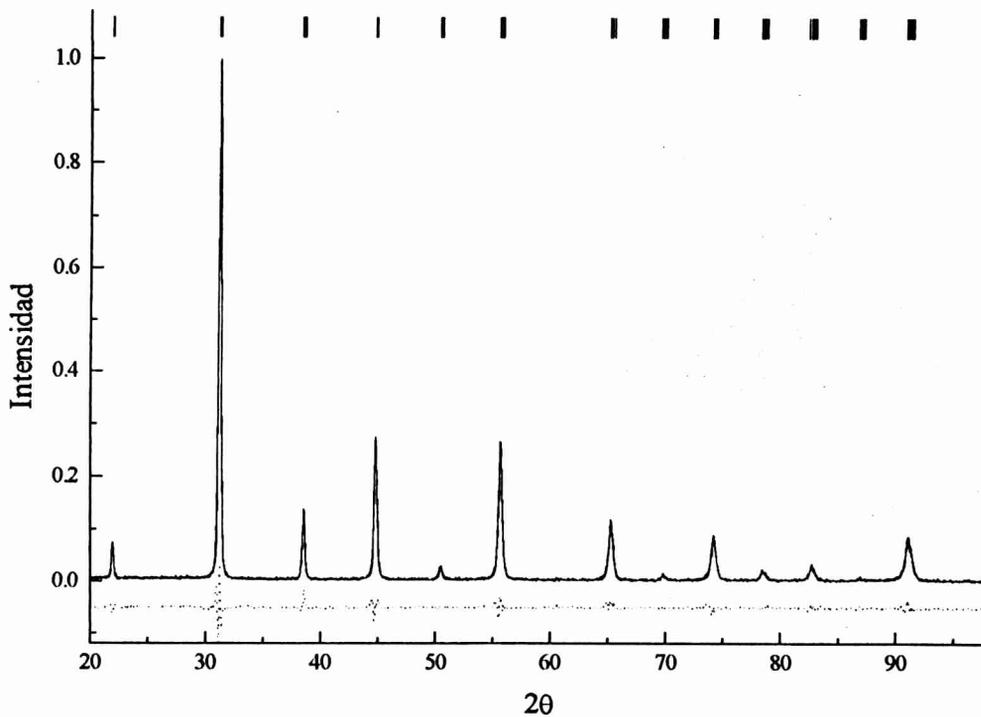


Figura 15: Espectro de DRX de la muestra con $x = 0.20$ junto con su ajuste Rietveld. La línea de puntos corresponde a la diferencia entre ambos.

Al igual que en las concentraciones anteriores observamos la presencia de daño por radiación a través del coeficiente de anisotropía experimental, a temperatura ambiente es 0.1407, que corresponde a un 33 % de los núcleos sonda en estos sitios. Con los tratamientos térmicos el sitio asociado al daño por radiación desaparece (Figura 17). En el gráfico tipo Arrhenius de este proceso también observamos un cambio de pendiente. Por debajo de 860_{30} K la energía de activación es 8_1 meV y sobre esta temperatura el proceso está

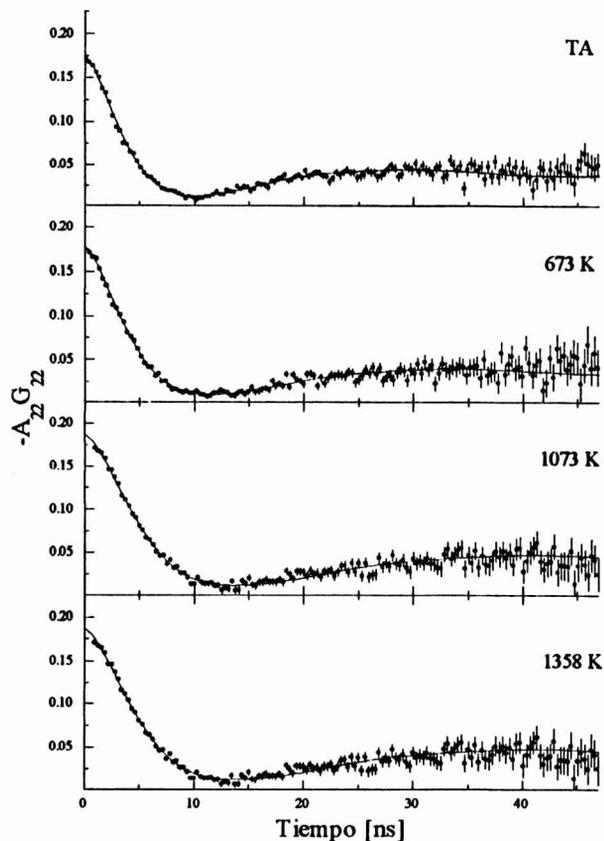


Figura 16: Espectros PAC de la muestra con $x = 0.20$ para distintas temperaturas junto con sus respectivos ajustes.

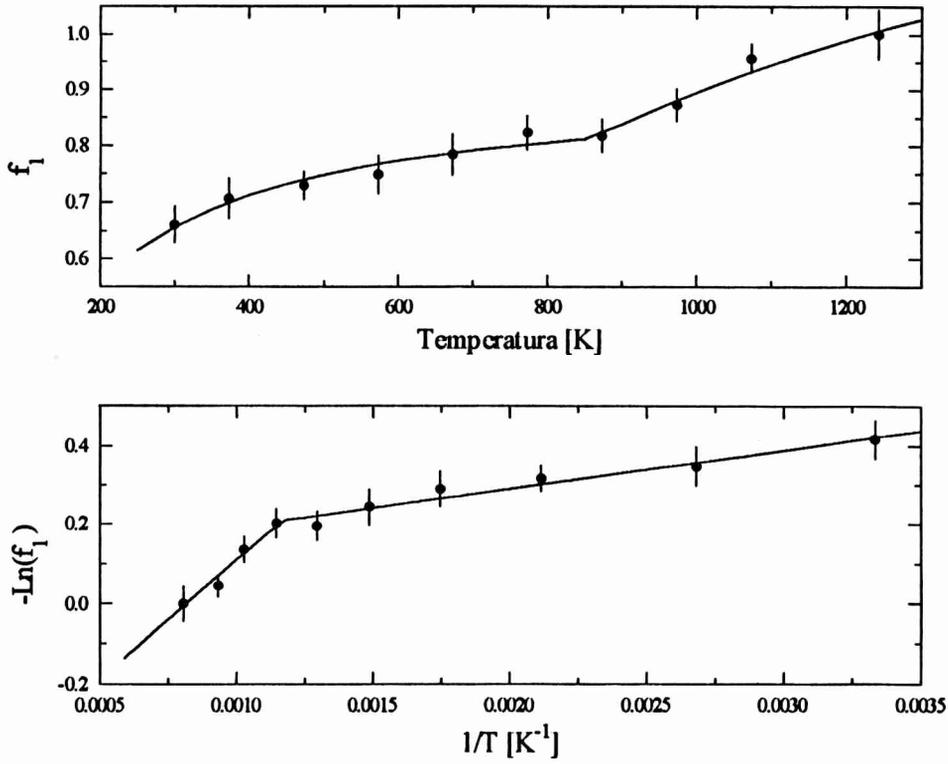


Figura 17: Población del primer sitio en función de la temperatura.

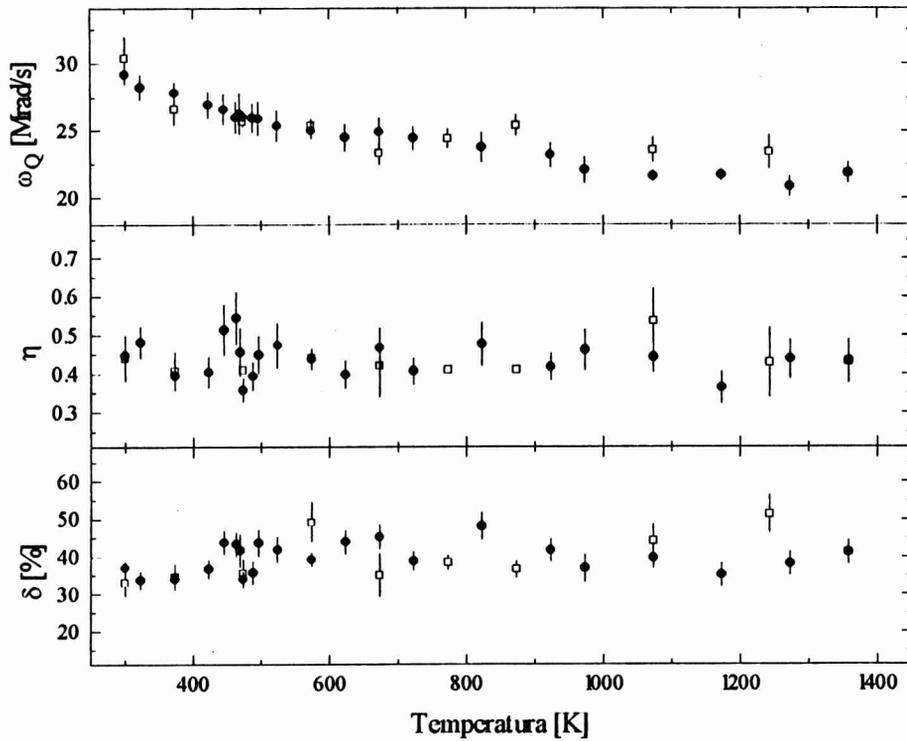


Figura 18: Parámetros hiperfinos de la muestra con $x = 0.20$. Los cuadrados y círculos corresponden al primer y segundo grupo de medidas respectivamente.

caracterizado por $E_a^2 = 52_6 \text{ meV}$.

Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste son graficados en la figura 18. En ella se observa que la frecuencia cuadrupolar disminuye cuando aumenta la temperatura. A diferencia de las otras concentraciones no se observa ningún cambio de pendiente en el rango de temperaturas medido. El parámetro de asimetría se mantiene aproximadamente constante, lo mismo ocurre con la distribución.

En el próximo capítulo reuniremos estos datos para analizar la dependencia con la concentración del gradiente de campo eléctrico en la solución sólida $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$.

Referencias

- 1.- W. H. Payne and V. J. Tennery, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** (1965) 413.
- 2.- R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1992.

Capítulo VI : Discusión

6.1 Difracción de rayos x

En primer lugar, mostramos como la presencia de Hf modifica la celda del BaTiO_3 . Para comparar los parámetros de celda de las distintas fases tomamos como sistema de referencia los ejes de la fase cúbica. En esta base la celda ortorrómbica se transforma en una pseudo-monoclinica con $b = c$ y $\alpha \approx 90^\circ$. Los lados de celda como función de la concentración son graficados en la figura 1a. Para tener una mejor imagen de la expansión de la estructura por efecto del Hf dibujamos el volumen y el lado de la celda pseudo-cúbica (Figura 1b). En esta figura se observa como el hafnio, a raíz de tener mayor tamaño, expande uniformemente la estructura del BaTiO_3 hasta alcanzar el volumen del BaHfO_3 .

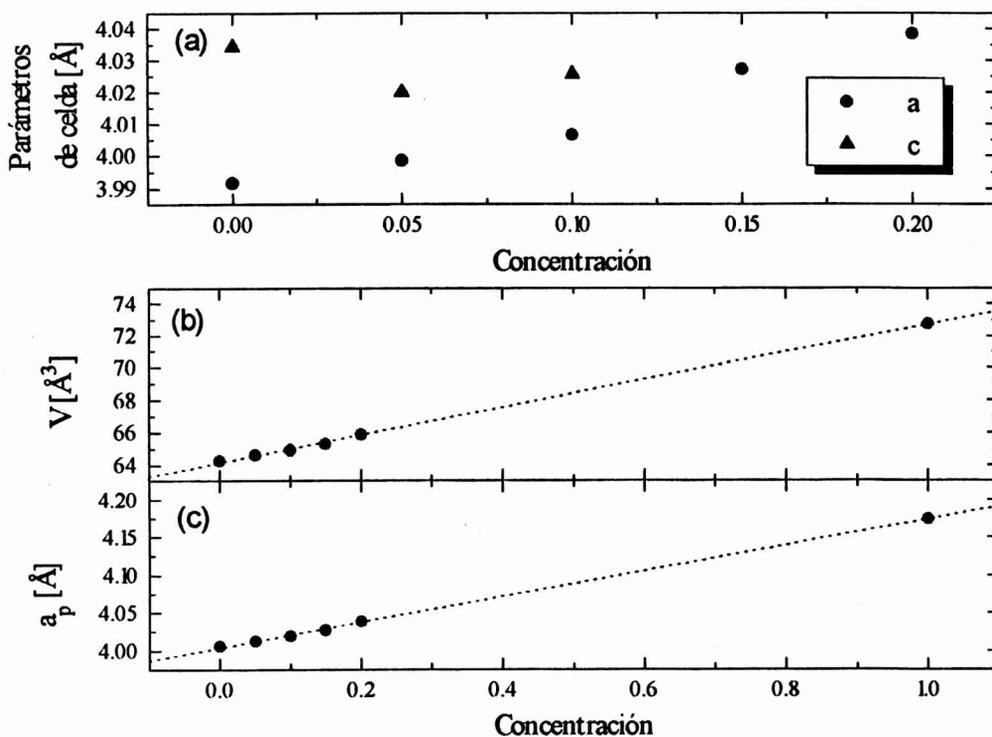


Figura 1: (a) Parámetros de celda en la base cúbica a temperatura ambiente, (b) volumen (V) y (c) lado ($a_p = V^{1/3}$) de la celda pseudo-cúbica en función de la concentración de Hf.

6.2 Daño por radiación

En las medidas de correlaciones angulares en $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ observamos en todos las concentraciones la presencia de núcleos sonda en un sitio caracterizado por un factor de perturbación que decae rápidamente. Además, la población de este sitio tiene un comportamiento irreversible con los tratamientos térmicos al que puede asociársele una energía de activación.

Lo primero que debemos descartar es que este proceso sea consecuencia de porciones de la muestra que no han terminado de reaccionar. Durante la etapa de síntesis los compuestos son sometidos a temperaturas muy superiores a las de medida. Por lo tanto es de esperar, que bajo las mismas condiciones de presión y con temperaturas menores, no se produzcan nuevas reacciones.

El único factor externo al cual es sometida la muestra entre la síntesis y la medida PAC es la irradiación con neutrones térmicos necesaria para activar el ^{181}Hf . Debido a esto decidimos investigar este proceso a fin de definir si es capaz de dar origen al nuevo sitio ocupado por la sonda.

La energía de los neutrones térmicos es del orden de 30 meV; la cual no es suficiente para producir defectos en el BaTiO_3 ya que la energía de formación de los mismos es superior a 1 eV¹. Sin embargo, como describimos en el capítulo III, cuando el núcleo de ^{180}Hf captura un neutrón queda en un estado excitado del cual decae a través de radiación γ . En la figura 2 mostramos la distribución de la radiación emitida junto con la

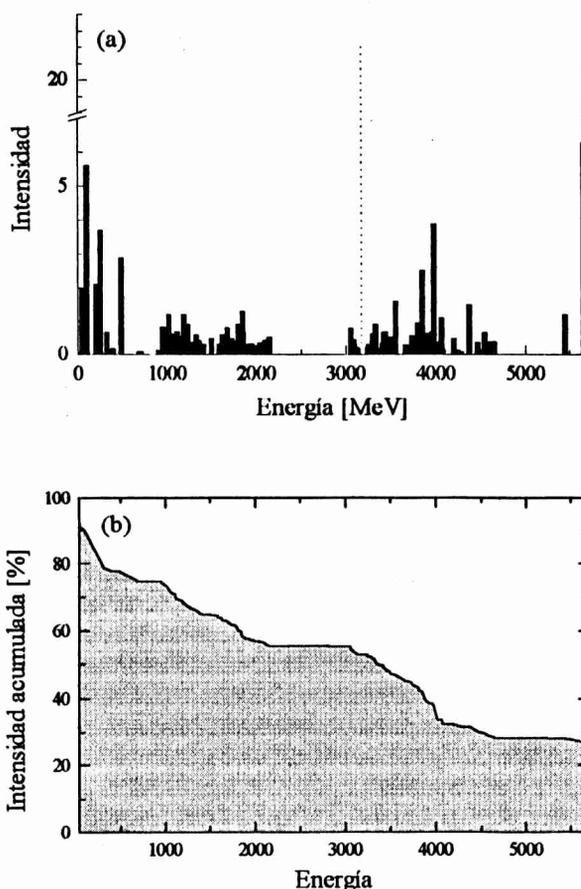


Figura 2: (a) Intensidades de la radiación gama emitida por el ^{181}Hf . La línea de puntos corresponde al promedio pesado de las energías. (b) Intensidad acumulada en función de la energía.

intensidad acumulada en función de la energía. La energía de retroceso que recibe el núcleo al emitir el rayo gama de mayor energía es de 95 eV, mientras que con el rayo gama promedio es de 30 eV. Con estas energías es posible producir una subestructura de defectos en la red del $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$.

Para que el equipo experimental no pueda resolver una interacción, esta debe tener un factor de perturbación que decaiga muy rápidamente; es decir, que en menos de 1 ns (~ 3 canales) su contribución de sea nula. En consecuencia, teniendo en cuenta la resolución de nuestro equipo, la frecuencia de interacción cuadrupolar debe superior a $\omega_Q = 600$ Mrad/s, lo que correspondería a un EFG al menos 20 veces mayor que el medido el otro sitio de las muestras de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$.

La energía de retroceso de los Hf es suficiente para producir defectos puntuales. Aunque el valor del EFG asociado al los defectos es muy grande para corresponder a sitios de redes cúbicas. La magnitud del EFG sugiere la presencia de localización de carga en las proximidades de la sonda. Si realizamos un cálculo de cargas puntuales colocando una carga en la posición $(1/2, 1/2, 1/2+d)$ obtenemos que esta debiera ubicarse a una distancia proxima al radio iónico del Ta para producir el EFG necesario. Este simple modelo muestra que se requieren cambios importantes en la distribución de cargas para producir factores de perturbación como los que estamos discutiendo.

Salvo para la concentración 0.05, el proceso de recocido de defectos se realizó en dos etapas. cada una de ellas pudo ser caracterizada por una energía de activación. En la figura 3 graficamos la energía de activación de la primera etapa en función de la concentración de Hf. En dicha figura se observa que los valores ajustados de E_a varían muy poco entre las concentraciones 0.10, 0.15 y 0.20 con

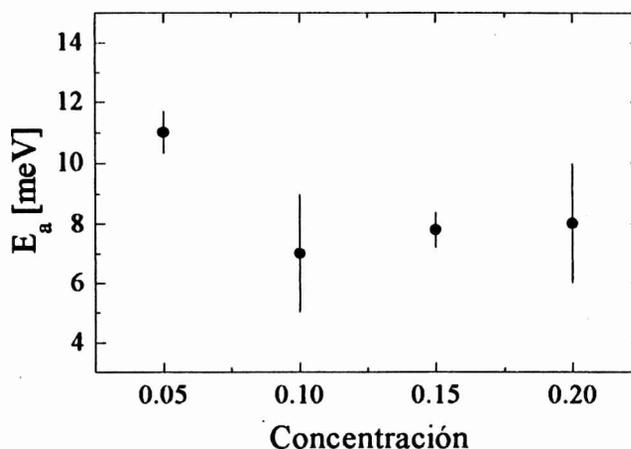


Figura 3: Energía de activación en función de la concentración.

un muy leve incremento en ese sentido. El valor para $x=0.05$ se encuentra separado del grupo anterior (aunque del mismo orden de magnitud), pero recordemos que en este caso hay un único proceso presente. Las energías de activación del segundo proceso, para $x>0.05$, tiene valores bien

dispersos como se observa en la siguiente tabla donde resumimos los resultados obtenidos:

x	f ₂ (TA) [%]	E _a ¹ [meV]	E _a ² [meV]	T _a [K]
0.05	30 ₂	11.0 ₇	--	--
0.10	47 ₂	7 ₁	75 ₅	680 ₂₀
0.15	31 ₃	7.8 ₆	24 ₂	720 ₃₀
0.20	34 ₃	8 ₁	52 ₆	860 ₃₀

De esta tabla podemos ver que, salvo para x=0.10, la población de núcleos sonda en sitios asociados a defectos es próxima al 30 %. Considerando que un rayo γ produce al menos un defecto, de la figura 2b podemos deducir que la radiación γ de energía mayor que 4000 keV representa este porcentaje. En consecuencia las emisiones γ en este rango de energía serían las responsables de la producción del daño por radiación.

Las energías necesarias para restaurar la estructura de la solución sólida son muy bajas comparadas con las energías involucradas en la formación de los defectos. También tenemos que descartar la difusión de vacancias de oxígeno, que si bien necesita energías menores que las de formación de defectos, requiere alrededor de 700 meV². Esta energía es muy superior a las decenas de meV que medimos en todos los compuestos. Para utilizar un modelo que contemple energías de la magnitud de las medidas podemos realizar una descripción similar a lo que ocurre en semiconductores. De esta manera, las energías involucradas corresponden a transiciones entre estados de impureza en la banda prohibida. Estos estados corresponden a electrones atrapados en las proximidades de la impureza. Con esta distribución de cargas es posible producir el EFG observado. Además, estos electrones podrían mantener la estabilidad del defecto hasta que, por efectos térmicos, hacen la transición a la banda de conducción y el desbalance local de cargas permite recuperar la estructura original.

Debido a que no podemos identificar la subestructura de defectos en la cual están los núcleos sonda, tampoco podemos explicar la presencia de una segunda energía de activación y la dependencia con la temperatura de T_a. Sin embargo, podemos notar que estos defectos parecen ser característicos de las perovskitas. Este comportamiento ya ha sido observado en las siguientes perovskitas: BaHfO₃³, SrHfO₃⁴, CaHfO₃⁵, BaTiO₃⁶. Posiblemente esta lista no es más larga porque el análisis de la anisotropía a tiempo cero no es una práctica habitual en las medidas PAC.

6.3 Gradiente de campo eléctrico

La segunda interacción identificada en los espectros PAC, la asociamos al núcleo sonda ocupando sitios de Ti en BaTiO_3 . Como ya describimos, la presencia de Hf altera los parámetros de cristalinos de este compuesto, un efecto similar es de esperar en el gradiente de campo eléctrico.

Todos los espectros PAC fueron ajustados utilizando factores de perturbación distribuidos de modo lorentziano. Para concentraciones mayores que 0.05, los valores de los parámetros corresponden a regiones donde la correlación calculada en el capítulo IV no introduce correcciones importantes.

En la figura 5 mostramos los valores de la frecuencia de interacción cuadrupolar medidos a temperatura ambiente para distintas concentraciones de Hf. En dicha figura agregamos los resultados de Schäfer *et al*⁷ y Catchen *et al*⁶ ya que sus medidas son equivalentes a las nuestras pero con concentraciones menores.

Los dos primeros valores graficados en la figura 4 corresponden a $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ con estructura tetragonal, según se deduce del diagrama de fases propuesto por Payne y Tennery⁸.

Cuando aumenta la concentración la estructura pasa a ser ortorrómbica y el EFG disminuye un 20 %, este

valor es próximo al medido por Schäfer *et al*⁷ en la misma fase a 270 K. Con concentraciones mayores, ya en la fase romboédrica, el EFG aumenta a diferencia de lo que ocurre en la misma fase con $x \sim 0$. En las medidas de DRX muestran que la celda se expande uniformemente hasta alcanzar la del BaHfO_3 . Si pensamos que el mismo, por ser cúbico, debiera tener un EFG próximo a cero, sería de esperar que el EFG de la solución sólida disminuyese conforme se acerca a $x=1$. Esto indica la existencia de una redistribución de cargas en la banda de valencia que daría origen a los cambios observados en el EFG.

Para observar la variación de la frecuencia cuadrupolar con la concentración y la

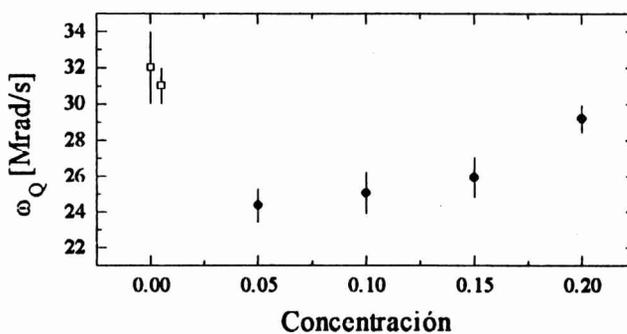


Figura 4: Dependencia de la frecuencia de interacción cuadrupolar a temperatura ambiente con la concentración de Hf.

temperatura simultáneamente interpolamos una superficie a través de los datos obtenidos experimentalmente (Figura 5). Esta superficie muestra claramente que se mantiene el mismo comportamiento que a temperatura ambiente, la frecuencia de interacción cuadrupolar aumenta con la concentración de hafnio. Además el cambio de pendiente abrupto que se observa para $x=0.05$ se mueve hacia temperaturas más bajas y se suaviza, hasta desaparecer en $x=0.20$.

Si bien las estructuras cristalinas del BaHfO_3 y BaTiO_3 (para $T > 393$ K) son cúbicas, las medidas PAC^{3,6} en ambos muestran EFG distintos de cero. En los dos compuestos se observa un comportamiento dinámico del tipo Abragam y Pound³ al que puede asociársele una constante de relajación dada por :

$$\lambda_k = \frac{3}{5} \tau_c \langle \omega_Q^2 \rangle k(k+1) [4I(I+1) - k(k+1) - 1] \quad (1)$$

donde $\langle \omega_Q^2 \rangle$ es la frecuencia cuadrupolar media, τ_c el tiempo de correlación e I el spin del estado intermedio de la cascada radiactiva.

En el BaHfO_3 ³ la constante de relajación medida es $\lambda_2 = 0.045_3 \text{ ns}^{-1}$, mientras que en BaTiO_3 ⁶ se obtuvo $\lambda_2 = 0.01_2 \text{ ns}^{-1}$ a 430 K. Estos fenómenos dinámicos pueden tener su origen

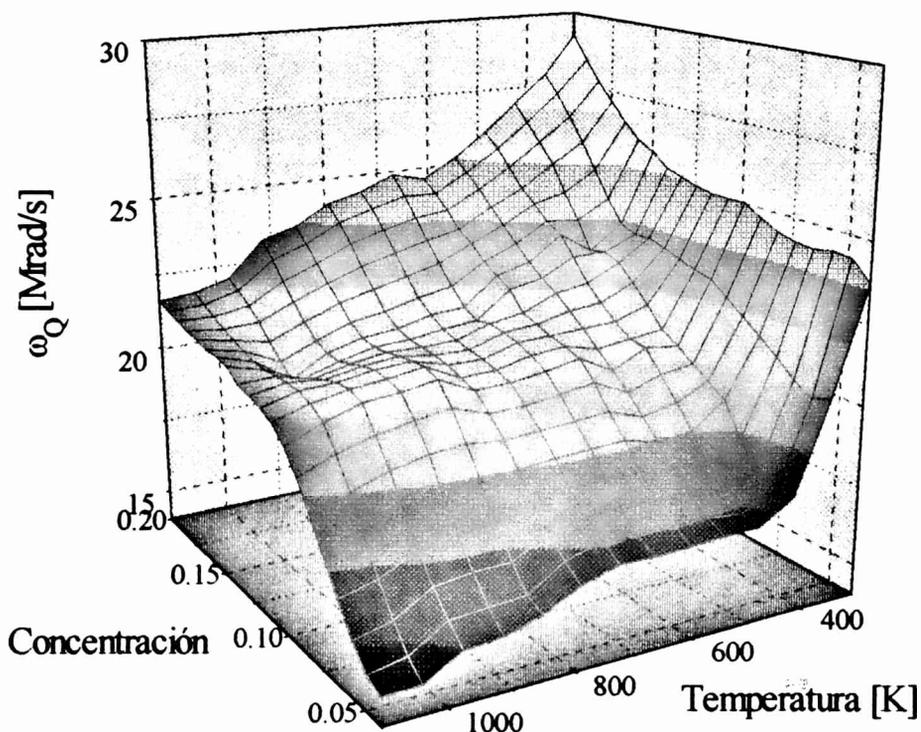


Figura 5: Dependencia de la frecuencia de interacción cuadrupolar con la temperatura y la concentración.

en el movimiento del catión central entre los ocho sitios equivalentes propuestos por Comes *et al* ⁹. A través de medidas de espectroscopía Raman Sokoloff *et al* ¹⁰ determinó el tiempo de ocupación de cada uno de estos sitios en BaTiO₃, a 430 K este tiempo es próximo a 2 ps. Entonces utilizando (1) podemos calcular $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2} \sim 200$ Mrad/s, este valor no es del todo correcto ya que las medidas de λ_2 se realizaron sobre ¹⁸¹Ta en sitios de Ti. Sin embargo, siendo el Ta más pesado que el Ti, podríamos pensar que el tiempo de correlación es mayor y por lo tanto $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2}$ será menor. En el caso del BaHfO₃, si los tiempos de correlación son del orden de los picosegundos, obtendremos $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2} \sim 300$ Mrad/s. Estas frecuencias cuadrupolares y los EFG asociados a ellas son demasiado grandes para ser coherentes con una estructura cúbica. Por otro lado, si utilizamos como estimador el EFG de la fase tetragonal del BaTiO₃ obtenemos tiempos de correlación del orden de 300 ps lo que también significa una diferencia muy grande con los resultados de Sokoloff *et al*. Teniendo en cuenta estos cálculos, si bien no es posible determinar ω_Q y τ_c podemos establecer cotas para ellos. Estas cotas indicarían que en la fase cúbica el EFG sería mayor que el de la tetragonal. Las medidas de Schäffer *et al* sugieren resultados similares. En la figura 9 del capítulo I se observa que el V_{zz} aumenta cuando se produce la transición a una fase de mayor temperatura. La relación entre los distintos valores de V_{zz} es aproximadamente 1:2:3-4, si se mantiene una relación similar el $\langle \omega_Q^2 \rangle^{1/2}$ debe ser mayor que el obtenido en la fase tetragonal como sugieren las constantes de relajación. Aunque la relación entre los V_{zz} medidos por Schäfer *et al* es curiosa, es necesario notar que no puede ser predicha por el modelo de ocho pozos de potencial. Según este modelo, el EFG en cada una de las fases estará determinado por el de uno de los sitios equivalentes más el movimiento de salto entre ellos. Entoces, como los desplazamientos de los átomos entre las distintas fases son pequeños, el EFG en cada una debiera ser similar.

Las temperaturas de transición observadas en las medida PAC son mayores que las obtenidas por Payne y Tennery. Esto no es extraño ya que regiones locales de polarización distinta de cero, con alta T_c , pueden ocurrir en BaTiO₃ cerca de dislocaciones¹¹ y superficies¹². Además, medidas de índice de refracción, realizadas por Burns y Dacol ¹³, muestran una región de polarización distinta de cero en la fase cúbica de BaTiO₃ que se extiende hasta 570 K. Si nuestros núcleos sonda forman parte de estas regiones observaran la transición de fase cuando se produzca en ellas.

Respecto del parámetro de asimetría podemos observar que, a temperatura ambiente, aumenta junto con la concentración de hafnio (Figura 6). De la misma manera que en el caso de ω_Q interpolamos una superficie entre todos los valores obtenidos para η (Figura 7). Para $x=0.05$, el parámetro de asimetría cae a cero luego de la transición de fase, mientras que con un 20 % de Hf se mantiene constante. En las concentraciones intermedias, η disminuye suavemente cuando aumenta la temperatura, pero mantiene el mismo comportamiento con la concentración que a temperatura.

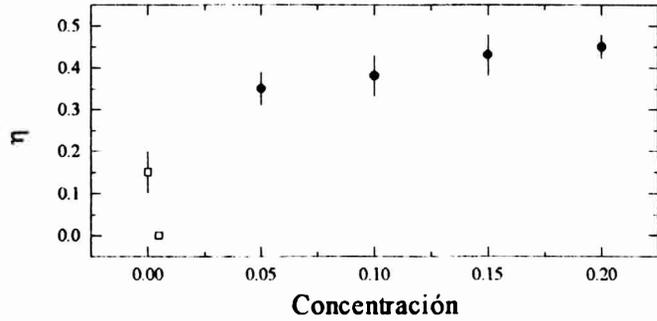


Figura 6: Parámetro de asimetría a temperatura ambiente como función de la concentración de Hf. En el ajuste realizado por Catchen *et al*, el valor de η fue fijado a cero.

A temperatura ambiente, la dependencia de η con la concentración coincide con lo observado por DRX. Cuando aumenta el contenido de Hf, el compuesto toma fases más

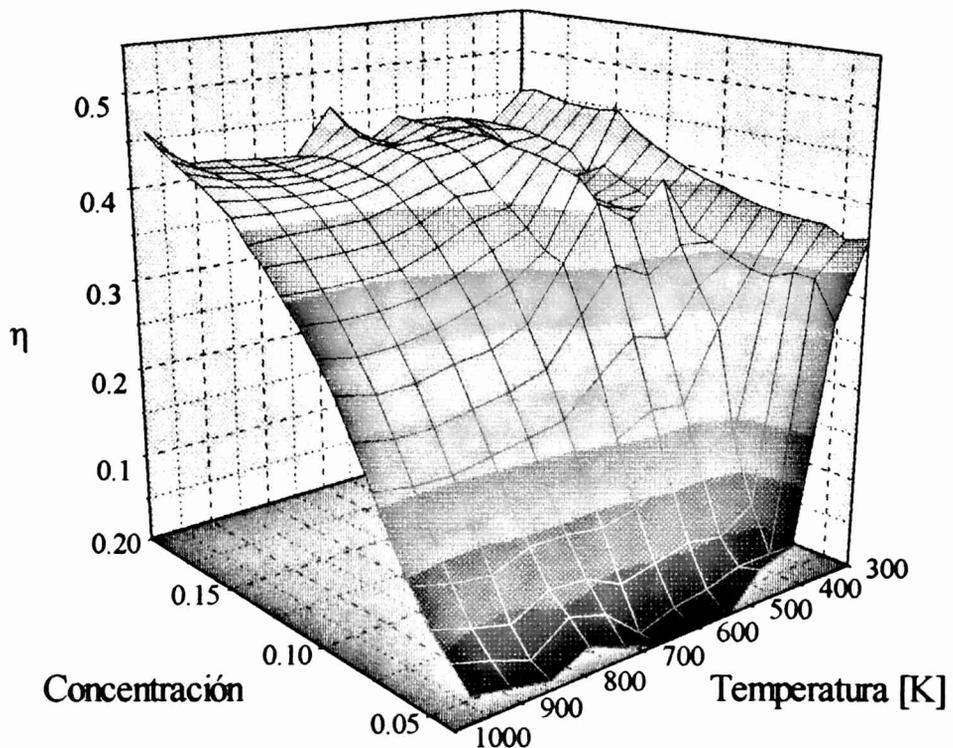


Figura 7: Dependencia del parámetro de asimetría con la concentración y la temperatura.

asimétricas y, por lo tanto, con η mayor. Como ya observamos con ω_Q , la muestra con $x = 0.05$ tiene un comportamiento parecido al BaTiO_3 . Lo mismo ocurre con el parámetro de asimetría, en donde claramente se observa la transición de fase.

Según el modelo de los ocho pozos de potencial, en todas las fases del BaTiO_3 , existe un efecto dinámico dado por el movimiento entre ellos. Como ya discutimos, para la fase cúbica el movimiento es rápido ($\lambda_2 \tau_c \ll 1$) y se evidencia a través de una relajación. Por otro lado, si fuese muy lento el espectro PAC correspondería a una situación estática donde el EFG estaría determinado por el de uno de los sitios equivalentes y la distribución sólo por el desorden cristalino. En una situación intermedia, el parámetro de distribución será una combinación del movimiento del catión central y el desorden característico de la estructura cristalina. En nuestras medidas, donde obtuvimos factores de perturbación estáticos, si existen efectos dinámicos estos deben estar incluidos en la distribución, es decir

$$\delta(T) = \delta_{dc}(T) + \delta_m(T, n) \quad (2)$$

done δ_{dc} corresponde al desorden de la red cristalina y δ_m al movimiento del catión central. El desorden cristalino depende de la temperatura y, en general, disminuye cuando esta aumenta. Además, no debe variar mucho entre las distintas fases debido a que las estructuras del BaTiO_3 se diferencian sólo por pequeños desplazamientos de los átomos. Por otro lado, cuando se produce el cambio de fase, el número de posiciones equivalentes n para el catión central varía en un factor 2, originando un cambio importante en δ_m . En consecuencia, el parámetro de distribución podría ser un indicador de la presencia de transiciones de fase.

En la figura 8 graficamos el parámetro de distribución δ medido a temperatura ambiente. Entre $x=0.001$ y 0.10 , δ aumenta con la concentración acompañando las transiciones de fase tetragonal \rightarrow ortorrómbica \rightarrow romboédrica; a partir de $x=0.10$ se mantiene aproximadamente constante. Si bien sería de esperar, teniendo en cuenta el modelo de los ocho pozos de potencial, que las fases de menor simetría fuesen más ordenadas, ya que hay menos sitios equivalentes para el catión B, la

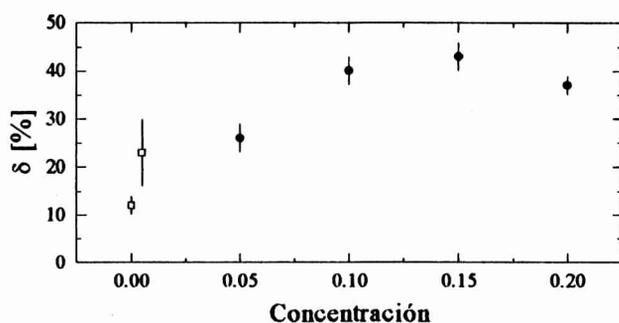


Figura 8: Distribución de la frecuencia cuadrupolar a temperatura ambiente como función de la concentración de Hf.

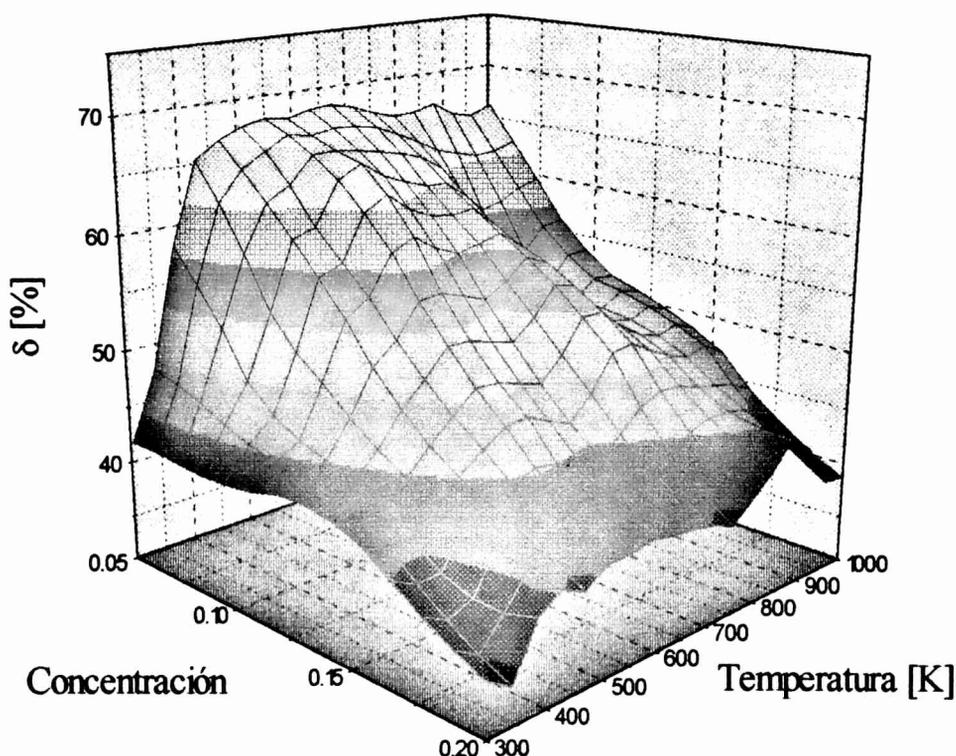


Figura 9: Parámetro de distribución en función de la concentración y la temperatura.

presencia de Hf en concentraciones altas aumenta el desorden cristalino y con ello el parámetro de distribución.

Nuevamente para analizar la dependencia con la temperatura y la concentración de δ interpolamos una superficie entre los datos medidos. En la figura 9 se observa que la distribución aumenta rápidamente alrededor de 400 K y $x=0.05$. Cuando aumenta la concentración la dependencia de δ con la temperatura se suaviza de tal manera que con $x=0.20$ es casi constante. A alta temperatura la distribución disminuye uniformemente con la concentración.

Como ya discutimos, de existir efectos dinámicos estos se evidenciarían a través del parámetro de distribución. Cuando se produce la transición tetragonal-cúbica el catión central pasa de moverse entre 4 sitios a 8, esto trae consigo un gran aumento del desorden que en nuestras medidas PAC se observa en la distribución. Con el incremento de la concentración de Hf, la estructura cristalina de la solución sólida se hace romboédrica y por lo tanto más ordenada, así la distribución para $T > 400$ K disminuye.

La muestra con $x=0.05$ requiere un comentario especial. A temperaturas mayores a la transición de fase ajustamos $\eta \sim 0$ y $\delta > 60\%$, esta combinación de parámetros no pertenece al conjunto de valores posibles para η y δ determinados en el capítulo IV (ver figura 15 del mismo).

Aunque estos espectros son bien ajustados por un factor de perturbación con distribución lorentziana, los resultados no deben ser interpretados en términos de distribuciones de este tipo en las componentes del EFG. Esto es debido a que δ representa fundamentalmente al movimiento del catión B entre sitios equivalentes. Si bien han sido desarrollados factores de perturbación que contemplan el movimiento del EFG¹⁴, estos no tienen en cuenta el desorden cristalino que en nuestro caso es importante. Por eso, a falta de mejores expresiones para G_{22} y con el fin de comparar los resultados con el resto de las composiciones, mantuvimos los ajustes realizados con el factor de perturbación distribuido de forma lorentziana.

6.4 Referencias

- 1.- G.V. Lewis and C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* **47** (1986) 89.
- 2.- A. Hackmann and O. Kanert, *Rad. Eff. and Def. in solids* **119-121** (1991) 651.
- 3.- A. López-García, P. de la Presa, A.M. rodriguez, H. Saitovich and P.R.J. Silva, *Phys. Rev.* **B47** (1993) 84.
- 4.- P. de la Presa, A. Ayala and A. López García, enviado a *Hyperfine Interactions*.
- 5.- P. de la Presa and A. López García, a ser publicado en *Rad. Eff. and Def. in solids*
- 6.- G.L. Catchen, S.J. Wukitch, E.M. Saylor, W. Huobner and M. Blaskiewicz, *Ferroelectrics* **117** (1991) 175.
- 7.- G. Schäfer, P. Herzog and B. Wolbeck, *Z. Physik* **257** (1972) 336
- 8.- W.H. Payne and V.J. Tennery, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48** (1965) 413.
- 9.- R. Comès, M. Lambert and A. Guinier, *Solid State Communications* **6** (1968) 715.
R. Comès, M. Lambert and A. Guinier, *Acta Cryst. (a)* **26** (1970) 244.
- 10.- J. P. Sokoloff, L. L. Chase and D. Rytz, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 597.
- 11.- P.W. Forsbergh, Jr. *Phys. Rev.* **93**, 1686 (1954).
- 12.- W. Känzing, *Phys. Rev.* **98**, (1955) 549.
- 13.- G. Burns and F.H. Dacol, *Solid State Commun* **42** (1982) 9.
- 14.- W.E. Evenson, J.A. Gardner, R. Wang, H. Su and A.G. McKale, *Hyperfine Interactions* **62** (1990) 283.

Capítulo VII : Resonancia magnética nuclear

7.1 Introducción

El hamiltoniano de interacción hiperfina de un núcleo en presencia de un campo magnético \mathbf{H} y un gradiente de campo eléctrico (caracterizado por V_{zz} y η) puede ser escrito de la siguiente manera ¹:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_M + \hat{H}_Q \\ &= -\gamma\hbar\mathbf{H}\cdot\mathbf{I} + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)]\end{aligned}\quad (1)$$

Para obtener los autovalores y autovectores de este Hamiltoniano en forma general es necesario resolver una ecuación secular de grado $2I+1$. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones experimentales el acoplamiento Zeeman es mucho mayor o mucho menor que el cuadrupolar, esto permite que el sistema pueda ser tratado utilizando el método perturbativo. En particular, en los compuestos que estudiamos en este trabajo la condición es de altos campos magnéticos, por lo tanto a continuación describiremos la teoría correspondiente.

La expresión (1) está referida al sistema de coordenadas determinados por los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico (X,Y,Z), donde $I_x = I_x \pm i I_y$ y el parámetro de asimetría η tiene la definición usual. Para tratar este Hamiltoniano es más conveniente elegir el sistema de coordenadas con el eje z paralelo al campo magnético. Por simplicidad es útil suponer que el EFG tiene simetría cilíndrica ($\eta = 0$); en nuestro caso, esta condición es satisfecha por el BaTiO₃ en su fase tetragonal. Tomando el eje Oz paralelo a \mathbf{H} en el plano XOZ podemos escribir

$$I_z = I_z \cos\theta + I_x \sin\theta$$

en donde θ es el ángulo que forma el EFG con el campo magnético. Reemplazando en la ecuación (1) obtenemos

$$\hat{H}_M = -\gamma \hbar H I_z$$

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)(3I_z - I(I+1)) + \frac{3}{2}\text{sen}\theta\cos\theta[I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z] + \frac{3}{4}\text{sen}^2\theta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (3)$$

en este caso los operadores $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$ están referidos al sistema $Oxyz$ cuyo eje z es paralelo al campo magnético.

Los niveles de energías obtenidos tratando al Hamiltoniano cuadrupolar como una perturbación, pueden escribirse de la siguiente manera :

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + \dots \quad (4)$$

donde $E_m^{(p)}$ es la contribución a la energía de perturbaciones de orden p . A partir de (3) es posible calcular los siguientes términos:

$$E_m^{(0)} = -h\nu_L m \quad (5)$$

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{4} h\nu_Q (3\mu^2 - 1)(m^2 - \frac{1}{3}a) \quad (6)$$

$$E_m^{(2)} = -\frac{h\nu_Q^2}{12\nu_L} m \left[\frac{3}{2}\mu^2(1-\mu^2)(8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8}(1-\mu^2)^2(-2m^2 + 2a - 1) \right] \quad (7)$$

$$\text{con } \omega_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{h2I(2I-1)}, \quad a = I(I+1), \quad \mu = \cos\theta, \quad \nu_L = \frac{\gamma H}{2\pi} \quad (8)$$

Debido a la presencia del campo eléctrico, en lugar de una única frecuencia de resonancia ν_L , habrá varias dadas por los cambios en los niveles de energías $E_m^{(1)}$ y $E_m^{(2)}$. El corrimiento a primer orden de la frecuencia de resonancia es :

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = -\nu_Q \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{3\mu^2 - 1}{2} \quad (9)$$

Cada uno de estos corrimientos produce una nueva frecuencia de resonancia, así en un núcleo de spin I habrá $2I$ líneas cuya posición está dada a primer orden por $\nu_L + \nu_m^{(1)}$ (Figura 1).

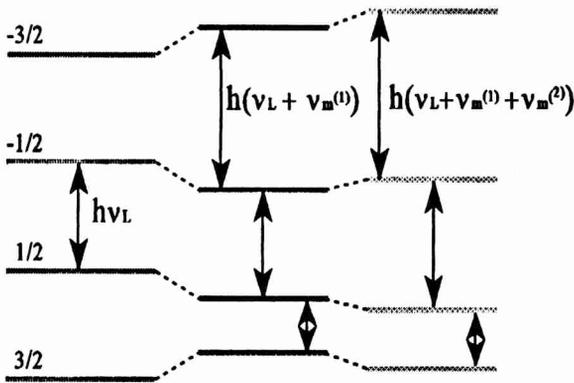


Figura 1: Corrimiento de los niveles de energía de un núcleo de spin 3/2 por efecto del acoplamiento cuadrupolar.

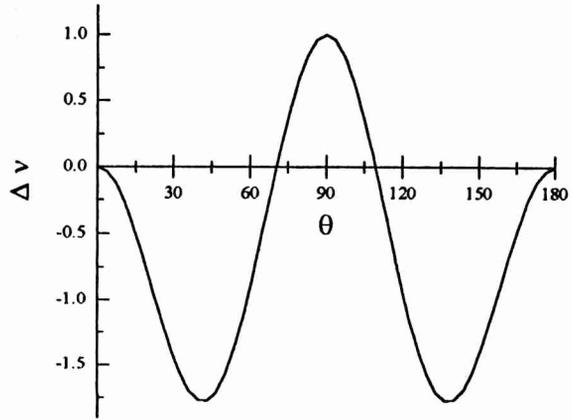


Figura 2: Corrimiento de la línea de resonancia para la transición $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ (en unidades de $\nu_Q^2 (a - 3/4) / (16\nu_L)$).

Una situación particular se produce con los núcleos de spin semientero, para $m=1/2$ el corrimiento de primer orden se anula. En este caso la frecuencia de transición central ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) no es desplazada por la interacción cuadrupolar a primer orden.

El corrimiento de segundo orden se obtiene directamente de la expresión (7), en particular para la línea central $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ está dada por la siguiente expresión :

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_Q^2}{16\nu_L} \left(a - \frac{3}{4}\right) (1 - \mu^2)(9\mu^2 - 1) \quad (10)$$

En la figura 2 graficamos la dependencia del corrimiento de la línea de resonancia con el ángulo entre el EFG y el campo magnético. Esta expresión es la que utilizaremos para determinar el gradiente de campo eléctrico a partir de los corrimientos de la frecuencia de resonancia. Para realizar un tratamiento más estricto sería necesario incluir el corrimiento químico en esta expresión. Sin embargo, debido a que Bastow ² obtiene que para ¹³⁷Ba es cero no lo hemos incluido en el desarrollo de la teoría ni en el análisis de datos.

7.2 *Experimental*

Para realizar las medidas NMR de los cristales de BaTiO_3 utilizamos un equipo Bruker MSL300. Este equipo posee un imán superconductor que genera un campo magnético de 7.05 Tesla. Además, se utilizó un cabezal (probehead HP-BB-VT) de alta potencia y banda ancha, que tiene la facilidad para variar la temperatura en el rango de -120 a 150 °C. Dicha temperatura fue regulada con un controlador Bruker B-VT 1000 que permite controlarla dentro de 1 K. Este espectrómetro no posee un goniómetro y, por lo tanto, el ángulo θ entre la polarización y el campo fue determinado aproximadamente. Más adelante explicaremos como solucionamos esta dificultad. Las medidas se realizaron sobre ^{137}Ba que tiene un abundancia relativa del 11.3 %. Para calcular el V_{zz} utilizamos para la constante de acoplamiento cuadrupolar $Q = 0.28$ barn.

7.3 *Resultados*

En primer lugar tomamos espectros NMR del cristal de BaTiO_3 para distintos ángulos entre la dirección $\langle 001 \rangle$ y el campo magnético y distintas temperaturas. Estos resultados los mostramos en la figura 3. En ella podemos ver como las líneas de resonancia se desplazan tanto por efecto del ángulo como de la temperatura. En especial, podemos observar que las tres líneas correspondientes a $\theta = 0^\circ$ no coinciden como predice la expresión (10), esto es consecuencia de errores en la alineación del cristal. Este error sistemático está presente en todas las medidas.

La frecuencia a partir de la cual se midieron los corrimientos ν_L fue determinada posteriormente utilizando la fase paraeléctrica del BaTiO_3 . Como esta fase es cúbica se observa una única línea de resonancia que tomamos como referencia para medir los corrimientos.

En los espectros de 0° y 90° se observa junto con las líneas principales otro conjunto de líneas desplazadas y con distinta fase. Si comparamos estos espectros entre sí vemos que estas líneas corresponden a celdas de BaTiO_3 cuyo eje $[001]$ está a 90° y 0° respectivamente. Como describimos en el capítulo I, el BaTiO_3 forma dominios que le permiten compensar el campo de depolarización que se produce en el cristal. La distribución de estos dominios está determinada por las simetrías de la fase prototipo ($m3m$) y la fase ferroeléctrica. En el caso de la celda tetragonal ($4mm$) se distribuyen formando ángulos de 90° y 180° entre sí. La presencia de estos dominios en nuestro cristal no representa una desventaja para las medidas, por el contrario se

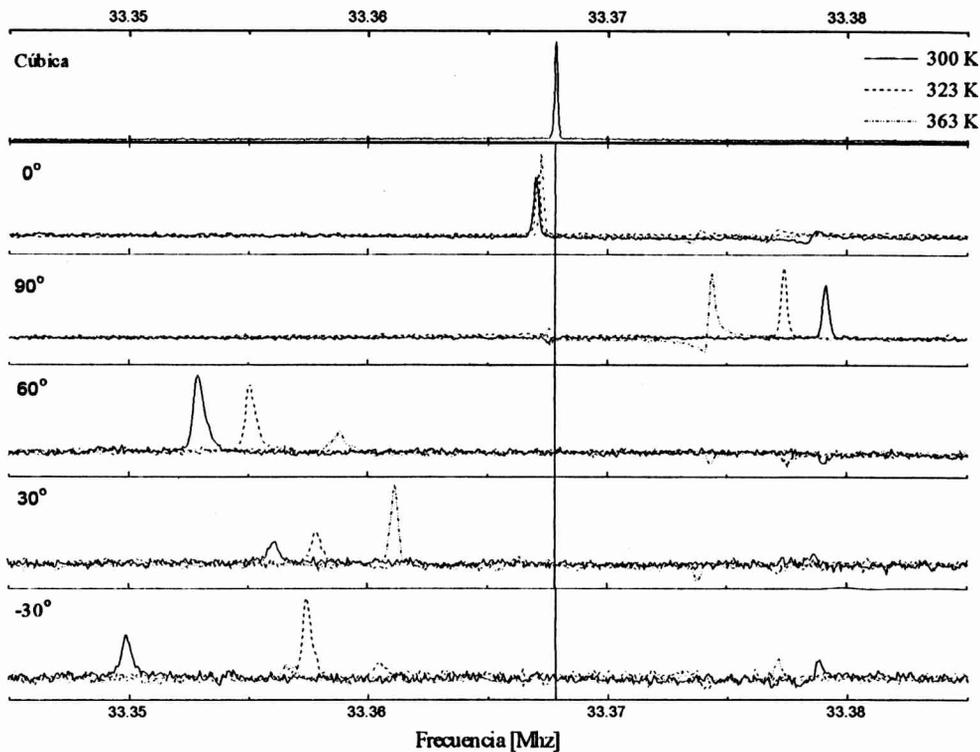


Figura 3: Espectros NMR para distintas temperaturas y ángulos entre el EFG y el campo magnético.

transforma en una herramienta para determinar la orientación del cristal respecto el campo.

Teniendo en cuenta que las direcciones [001] de los dominios son perpendiculares entre sí, entonces los correspondientes ángulos con el campo magnético serán θ y $90^\circ - \theta$. Midiendo los desplazamientos de cada una de las líneas podemos construir el siguiente sistema de ecuaciones utilizando (10) :

$$\Delta v = -\frac{v_Q^2}{16v_L} \left(a - \frac{3}{4}\right) (1 - \mu^2) (9\mu^2 - 1) \quad (11)$$

$$\Delta v_p = -\frac{v_Q^2}{16v_L} \left(a - \frac{3}{4}\right) \mu (8 - 9\mu^2)$$

Resolviendo (11) con los Δv medidos en los espectros de 0° y 90° obtuvimos los siguientes valores para V_{zz} :

T [K]		V_z [V/cm ²]	θ
300	0°	0.4266	3.42°
	90°	0.4265	84.63°
323	0°	0.3919	3.29°
	90°	0.3919	84.44°
363	0°	0.3263	3.53°
	90°	0.3235	83.94°

Antes de discutir estos resultados conviene aclarar en que orden se realizaron estas medidas. Primero fijamos la orientación del cristal y luego tomamos los espectros de 300, 323 y 363 K en ese orden. Por lo tanto, las medidas de 0° y 90° para cada temperatura son independientes. Además, el error en el ángulo debe ser el mismo en cada serie.

El valor de V_z calculado a temperatura ambiente coincide con las medidas previas realizadas en este compuesto (ver la tabla en el capítulo I). Los valores de V_z obtenidos para cada temperatura en ambas series de medidas coinciden. Por otro lado el error de alineación determinado de esta manera difiere sólo en algunas décimas de grado entre medidas de una misma serie. En consecuencia, esta metodología de cálculo nos permite realizar una buena alineación de la muestra y por lo tanto eliminar este error del cálculo de V_z .

En la figura 4 graficamos los corrimientos de la línea de resonancia medidos en función del ángulo θ . En dicha figura, los ángulos correspondientes a los espectros de la figura 3 fueron corregidos utilizando los valores de V_z calculados con (10). Podemos observar que los errores de alineación variaron entre 3° y 8°. Como en cada serie de medidas se alineo nuevamente el cristal

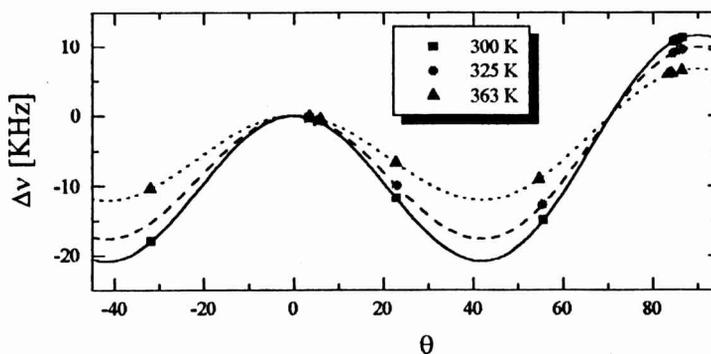


Figura 4: Corrimiento cuadrupolar en función del ángulo y la temperatura.

este error cambió entre una y otra, de tal manera que es necesario calcularlo para cada grupo de medidas.

El paso siguiente fue medir la dependencia con la temperatura del EFG. Para ello ubicamos el cristal con su eje [001] a 90° del campo y tomamos espectros secuencialmente variando la temperatura. En la figura 5 graficamos los resultados de estas medidas. En ella mostramos las intensidades de las distintas líneas de resonancia (normalizadas con la fase cúbica), y el corrimiento en frecuencias. En esta figura graficamos dos grupos de medidas (denominados (a) y (b)), el primero corresponde a medidas tomadas sucesivamente incrementando la temperatura, el segundo fue tomado descendiendo la temperatura desde la fase cúbica. Si bien el corrimiento de la frecuencia de resonancia es aproximadamente el mismo en los dos grupos de medidas, se observan diferencias en las intensidades de los dominios orientados a 0° y 90° . Esto es consecuencia de que, a partir de la fase cúbica, hay 6 orientaciones equivalentes para la polarización. La presencia de tensiones en la superficie del cristal, defectos o dislocaciones favorece la formación de dominios con distintas orientaciones de la polarización. Entonces, la

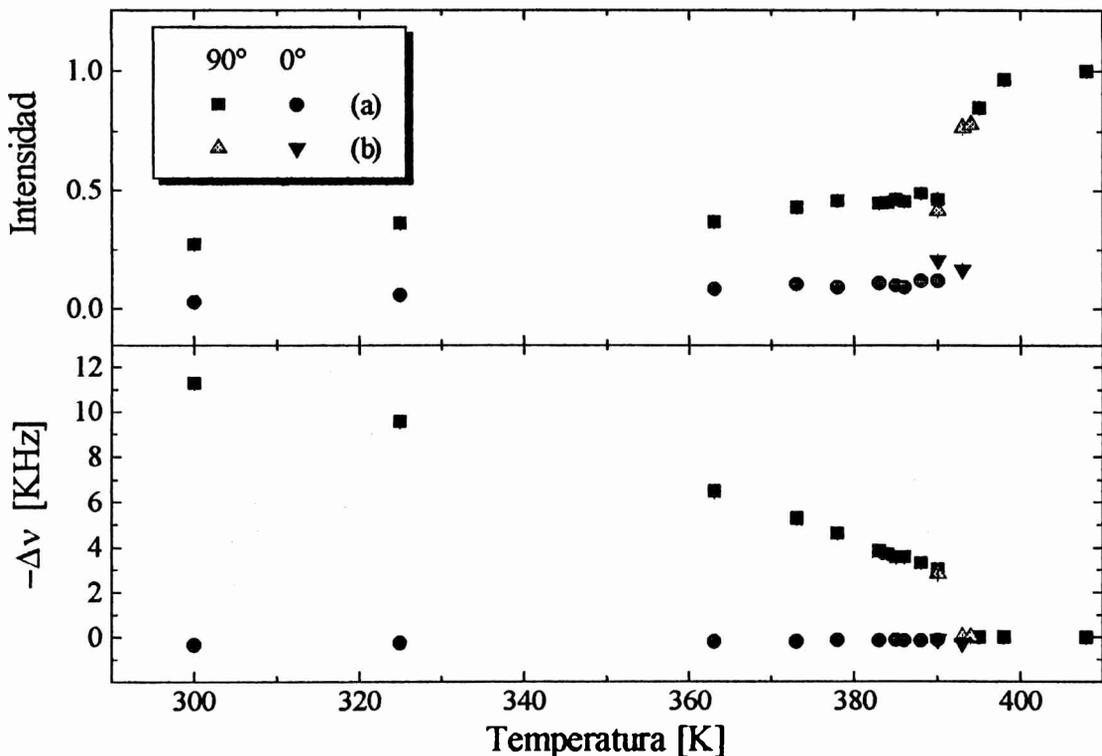


Figura 5: Dependencia de los parámetros de las líneas de resonancia con la temperatura. El grupo de medidas denominado (a) corresponde a medidas tomadas aumentando la temperatura, las del grupo (b) fueron realizadas descendiendo la temperatura desde la fase cúbica.

cantidad de celdas en cada dominio, y por lo tanto la intensidad de las líneas de resonancia, estará determinado por la historia térmica del cristal. Para recuperar un cristal con un único dominio será necesario forzar la orientación de la polarización en una dirección (por ej. utilizando un campo eléctrico externo). Por último comentaremos otra situación que se puede presentar en los espectros NMR debido a los dominios. Si estos se distribuyen en las 6 direcciones equivalentes, según la orientación del cristal estas direcciones pueden formar tres ángulos distintos con el campo magnético. En consecuencia, se observarían tres líneas de resonancia cuyos ángulos con el campo magnético están relacionados de la siguiente manera : $\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3 = 1$. Nuevamente podemos construir un sistema de ecuaciones similar a (12) y calcular los tres ángulos y el EFG.

Utilizando el sistema de ecuaciones (11) calculamos el V_{zz} para todas las temperaturas medidas (Figura 6). Kanert *et al*³ midieron simultáneamente el corrimiento cuadrupolar y la polarización y obtuvieron que $V_{zz} \propto P^2$. Conociendo esto podemos utilizar la teoría macroscópica de la ferroelectricidad (Capítulo I) y ajustar los datos experimentales con la siguiente expresión:

$$V_{zz}(T) = \begin{cases} \frac{2}{3} V_{zz}(T_c) \left(1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{T_0^+ - T_0}} \right) & T \leq T_0 \\ 0 & T > T_0 \end{cases} \quad (12)$$

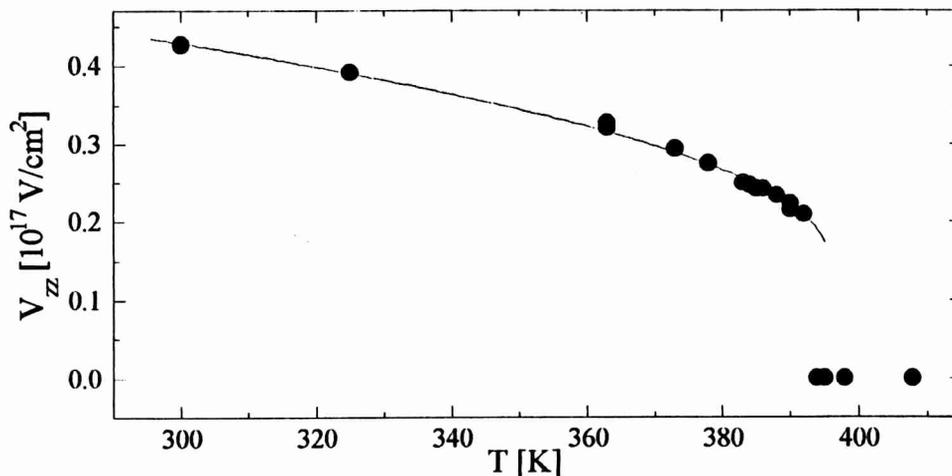


Figura 6: Componente principal del EFG en función de la temperatura. La curva corresponde al ajuste con la expresión (12).

donde T_0 y T_0^+ son los límites de estabilidad de la fase tetragonal y cúbica respectivamente, T_c es la temperatura a la cual las energías libres de las dos fases son iguales y está dada por $T_c = 3/4 T_0^+ + 1/4 T_0$. Esta última relación es válida en un cristal de un solo dominio y libre de defectos, cuando ellos están presentes las distintas temperaturas se desplazan. Shih *et al*⁴ utilizando un modelo muy simple (sólo dominios a 180°), encuentran que T_0 disminuye por efectos de los dominios. En nuestro caso, donde hay presentes dominios a 90° y 180° la situación es más complicada por lo que no podemos determinar la relación entre T_c y T_0 . Además, las vacancias de oxígeno, características de estos compuestos, juegan un papel muy importante en la calidad de los cristales, ya que también afectan la temperatura crítica. La curva de la figura 6 corresponde al ajuste de los datos experimentales con la expresión (12). En la figura 5 se observa que la estructura de dominios depende de la historia térmica del cristal, en medidas sucesivas que realizamos con el mismo cristal encontramos dispersión en los T_0 calculados. Los cambios en T_0 fueron acompañados por variaciones en las intensidades de las líneas correspondientes a los dominios. En la siguiente tabla resumimos los resultados del ajuste con (12) en los distintos grupos de medidas :

V_{zz} [10^{17} V/cm ²]	T_0	T_0^+
0.24 ₁	355 ₉	395.8 ₇
0.23 ₁	363 ₆	395 ₁
0.234 ₃	360 ₂	394.3 ₂
0.234 ₇	365 ₄	398.5 ₅
0.27*	403*	407*

* valores calculados por Kanert en un cristal con un solo dominio

En esta tabla podemos observar que el $V_{zz}(T_c)$ casi no varía, aún cuando las temperaturas características si la hacen. Este resultado está de acuerdo con las medidas de Shih *et al*⁴, quienes observan que aunque T_c llega a desplazarse 100 K, por efecto del tamaño de partícula, la polarización a esta temperatura es aproximadamente el mismo en todas sus medidas. La polarización en T_c depende de los coeficientes de la energía libre (α en la ecuación (1-2) y coeficientes similares en los otros términos), que su valor sea independiente de las estructuras de dominios indica que estos coeficientes también lo son.

Los resultados obtenidos para $V_{zz}(\text{Ba})$ a temperatura ambiente coinciden con las medidas previas. Su comportamiento con la temperatura es similar a lo obtenido por Kanert *et al.* Las variaciones observadas son debidas a que cerca de la transición de fase el efecto de los dominios comienza a ser importante. Respecto de los cálculos teórico, si bien estos dan buenos valores para el V_{zz} en Ti, no ocurre lo mismo con el Ba. Esto puede ser originado en que es usual considerar al Ba como iónico, mientras que los resultados experimentales sugieren la presencia de efectos covalentes.

Referencias

- 1.- A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Oxford, 1961.
- 2.- T.J. Bastow, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 4985.
- 3.- O. Kanert, H. Schulz and J. Albers, *Solid State Commun.* **91** (1994) 465
- 4.- W.Y. Shih, W. Shih and I.A. Aksay, *Phys. Rev.* **B50** (1994) 15575.

Capítulo VIII : Conclusiones

En este trabajo de Tesis estudiamos, a través de técnicas de interacciones hiperfinas, compuestos de la familia $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$. Nuestro interés se dirigió hacia la transición de fase ferro-paraeléctrica que se observa en un amplio rango de composiciones.

Las medidas PAC evidenciaron esta transición sólo por un cambio de pendiente en el comportamiento del V_{zz} . Es interesante notar que en la fase paraeléctrica, donde la estructura promedio es cúbica, el gradiente de campo eléctrico no es cero. Esto indica que la sonda produce una redistribución local de cargas de tal manera genera un EFG distinto de cero.

El parámetro de asimetría se limita a seguir el comportamiento de la red cristalina. Conforme la celda pasa de tetragonal a ortorrómbica y luego a romboédrica, por efecto de la concentración de Hf, el parámetro de asimetría aumenta su valor indicando una mayor distorsión de la red.

El parámetro de distribución tiene un comportamiento poco usual para tratarse sólo de desorden cristalino. Una mejor descripción de su dependencia con la temperatura puede darse considerando a δ como una combinación de desorden cristalino y movimiento del catión central. El desorden cristalino es fuertemente dependiente de la concentración. Cuando esta aumenta, la diferencia de tamaño entre Ti y Hf distorsiona la red e incrementa el desorden. Sin embargo, esto no alcanza para describir los cambios abruptos de δ que se producen en la transición de fase. La componente dinámica de la distribución podría ser la responsable de este efecto, ya que según el modelo de los ocho pozos de potencial el número de estados posibles para el catión central varía de forma discontinua entre fases.

En todas las muestras estudiadas observamos una estructura de defectos originada por el retroceso de los núcleos durante la irradiación. Esta estructura parece ser una característica de las perovskitas, y podría estar asociada a las vacancias de oxígeno que son comunes en esta familia de compuestos. Los resultados PAC indican que estos defectos están asociados a una localización de carga en las proximidades de la sonda. El desbalance local de cargas que produce una vacancia de oxígeno favorecería la formación de este tipo de estructuras.

Los defectos generados por la irradiación pueden ser removidos mediante tratamientos térmicos. Las energías involucradas en este proceso son menores que la energía de migración de oxígenos. En consecuencia, podemos pensar que, para las medidas PAC, el llenado de las

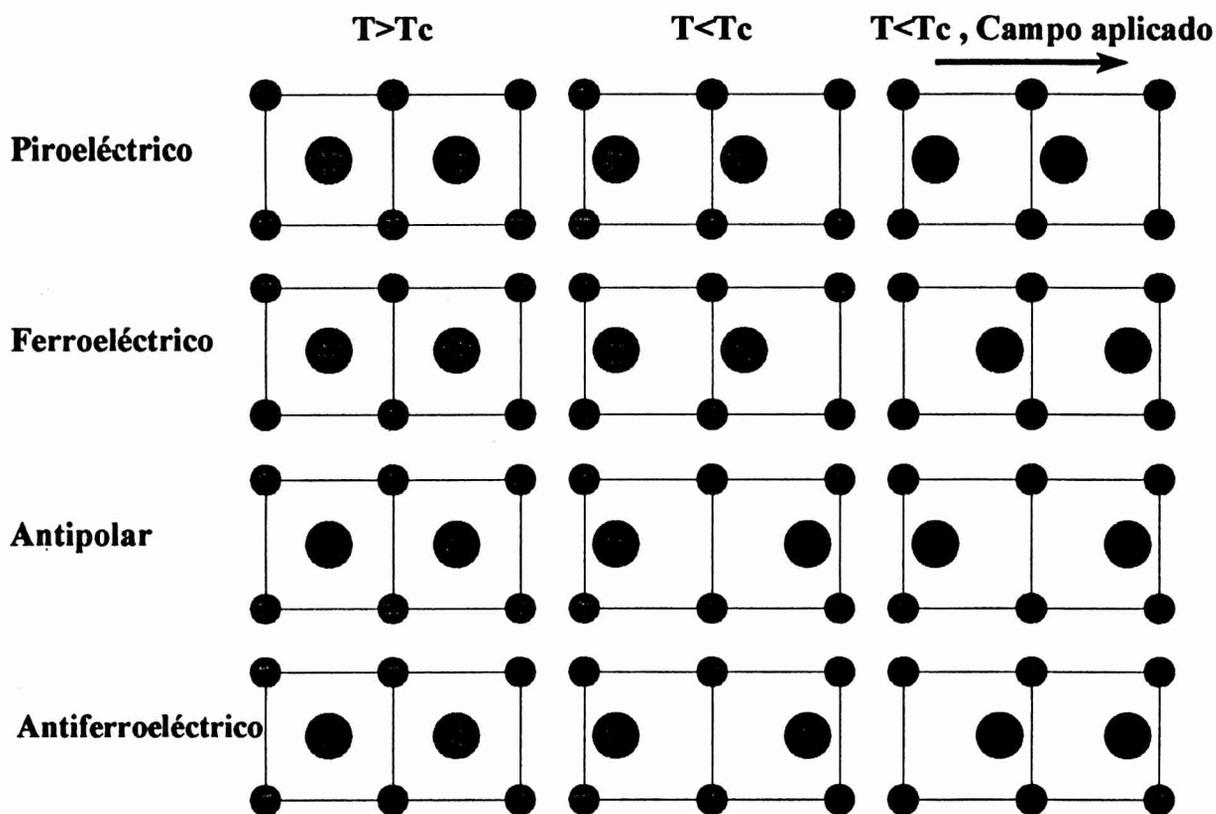
vacancias de oxígeno queda oculto por la localización de cargas entorno a la sonda. El efecto detectado es salto de estas cargas desde un estado de impureza a la banda de conducción una vez que se ocupó la vacancia de oxígeno.

Respect de las medidas de NMR debemos decir que cuando las estábamos realizando fueron publicados resultados equivalentes. Los valores que nosotros obtenemos para el EFG y su dependencia con la temperatura coinciden con dicha publicación. Como era de esperar, la presencia de dominios afecta directamente la temperatura de transición del cristal. La región de estabilidad de la fase cúbica aumenta debido a que los agregados de dominios buscan simular la simetría de esta fase.

Aunque las perovskitas ferroeléctricas son sistemas de estructura simple, cada paso que damos para entender algunas de sus propiedades genera nuevos interrogantes y con ellos nuevos caminos a seguir. No es posible decir que este trabajo terminó con esta Tesis. Simplemente es el fin de una etapa, a la cual llegamos con respuestas a algunos de los interrogantes que nos planteamos al comienzo. Sin embargo, es probable que el número de nuevas preguntas sea mayor que el de las originales. Quizás, si la física no fuese así, no sería tan divertida.

Apéndice A: Definiciones

Si una fuerza uniforme es aplicada a un cristal *centrosimétrico* el movimiento de cargas resultante se distribuye simétricamente de tal manera que hay una compensación de los desplazamientos y no aparecen momentos dipolares. De los 32 grupos puntuales, once poseen centro de simetría. Veinte de los grupos *no-centrosimétricos* muestran una polarización eléctrica cuando son sujetas a tensiones. También es válida la inversa, bajo campos eléctricos aplicados aparecen tensiones. Estos cristales son conocidos como *piezoeléctricos*; entre ellos, 10 grupos puntuales tiene ejes únicos de polarización y son llamados *polares* porque poseen una *polarización espontánea*. En general, la polarización espontánea depende de la temperatura y constituye el efecto *piroeléctrico*. Un cristal es llamado *ferroeléctrico* cuando tiene dos o más estados orientacionales en ausencia de campo eléctrico y puede ser cambiado de uno a otro por un campo externo.



Apéndice B : Expresiones Analíticas de $\sigma_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, N_1, N_2)$

La matriz que representa al hamiltoniano de interacción cuadrupolar (H) puede llevarse a la forma diagonal por bloques a través de una transformación unitaria : $H_c = V H V^t$. Para el caso de spin 5/2, H esta dada por la expresión (2-11) y

$$V = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Realizando esta transformación obtenemos dos submatrices iguales dadas en (2-12) cuyos autovalores son (2-13). Para poder determinar los coeficientes $\sigma_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, N_1, N_2)$ es necesario conocer los autovectores de H que pueden ser obtenidos de los autovectores de H_1 y H_2 , ellos son:

$$\begin{pmatrix} a_{5/2} \\ a_{1/2} \\ a_{3/2} \end{pmatrix} = \frac{1}{N_a} \begin{pmatrix} 1 - 18\eta^2 / ((8 + E_{5/2})(2 + E_{5/2})) \\ \eta\sqrt{10} / (8 + E_{5/2}) \\ \eta^2\sqrt{180} / ((2 + E_{5/2})(8 + E_{5/2})) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} b_{5/2} \\ b_{1/2} \\ b_{3/2} \end{pmatrix} = \frac{1}{N_b} \begin{pmatrix} \eta\sqrt{10} / (10 + E_{1/2}) \\ 1 \\ \eta\sqrt{18} / (2 + E_{1/2}) \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} c_{5/2} \\ c_{1/2} \\ c_{3/2} \end{pmatrix} = \frac{1}{N_c} \begin{pmatrix} \eta^2\sqrt{180} / ((8 + E_{3/2})(10 + E_{3/2})) \\ \eta\sqrt{18} / (8 + E_{3/2}) \\ 1 - 10\eta^2 / ((8 + E_{3/2})(10 + E_{3/2})) \end{pmatrix}$$

los factores de normalización están dados por

$$N_x = \sqrt{x_{5/2}^2 + x_{3/2}^2 + x_{1/2}^2} \quad x = a, b, c \quad (3)$$

Con estos autovalores podemos construir las matrices unitarias U_1 y U_c que diagonalizan a H_1 y H_c respectivamente :

$$U_1 = \begin{pmatrix} a_{5/2} & a_{1/2} & a_{3/2} \\ b_{5/2} & b_{1/2} & b_{3/2} \\ c_{5/2} & c_{1/2} & c_{3/2} \end{pmatrix} \quad y \quad U_c = \begin{pmatrix} U_1 & 0 \\ 0 & U_1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Por último obtenemos la matriz diagonalizadora del Hamiltoniano $U = V^{-1} U_c V$, entonces

$$U = \begin{pmatrix} a_{5/2} & 0 & a_{1/2} & 0 & a_{3/2} & 0 \\ 0 & c_{3/2} & 0 & c_{1/2} & 0 & c_{1/2} \\ b_{5/2} & 0 & b_{1/2} & 0 & b_{3/2} & 0 \\ 0 & b_{3/2} & 0 & b_{1/2} & 0 & b_{1/2} \\ c_{5/2} & 0 & c_{1/2} & 0 & c_{3/2} & 0 \\ 0 & a_{3/2} & 0 & a_{1/2} & 0 & a_{1/2} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Los elementos de esta matriz son los coeficientes $\langle n|m \rangle$ necesarios para desarrollar los $\sigma_n(k_1, k_2, N_1, N_2)$. De esta manera podemos escribir:

$$\begin{aligned} \sigma_0(k_1, k_2, N_1, N_2) &= \sum_{i=-5/2}^{5/2} [R(i, i) + R(i, \frac{7}{2}-i)] \\ \sigma_n(k_1, k_2, N_1, N_2) &= 2[R(-p, -q) + R(-p, q) + R(p, q) + R(p, -q)] \quad n = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (6)$$

los valores de (p, q) para $n=1, 2$ y 3 son $(3/2, 1/2)$, $(5/2, 3/2)$ y $(5/2, 1/2)$ respectivamente y

$$\begin{aligned} R(n, n') &= \sum_{m_a, m_b = -5/2}^{5/2} (-1)^{m_a + m_b + 1} (2k_1 + 1)^{1/2} (2k_2 + 1)^{1/2} \\ &\begin{pmatrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & k_1 \\ m_a - N_1 & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} & k_2 \\ m_b - N_2 & -m_b & N_2 \end{pmatrix} u_{n, m_b} u_{n', N_2 - m_b} u_{n, m_a} u_{n', N_1 - m_a} \end{aligned} \quad (7)$$

Para un conjunto de núcleos orientados al azar, los coeficientes son :

$$\sigma_{kn} = (2k+1)^{-1} \sum_{N=-k}^k \sigma_n(k, k, N, N) \quad (8)$$

En el caso particular de $k=2$ obtenemos para n distinto de cero

$$\sigma_{2n} = \frac{1}{35} \left(\frac{1}{3} (4p_{1/2}q_{1/2} + p_{3/2}q_{3/2} - 5p_{5/2}q_{5/2})^2 + 10(p_{5/2}q_{3/2} - p_{3/2}q_{5/2})^2 + \right. \\ \left. + 4(p_{3/2}q_{1/2} - p_{1/2}q_{3/2})^2 + (3p_{1/2}q_{3/2} + \sqrt{5}p_{5/2}q_{1/2})^2 + (3p_{3/2}q_{1/2} + \sqrt{5}p_{1/2}q_{5/2})^2 \right) \quad (9)$$

en donde los vectores p y q son las combinaciones de autovectores (2): (b, c) , (a, c) y (a, b) para $n = 1, 2$ y 3 respectivamente. Teniendo en cuenta que $G_{kk}(0) = 1$, la suma sobre n coeficientes σ_{kn} debe ser uno, entonces podemos calcular el coeficiente con $n=0$ aprovechando esta condición o bien a través de (6):

$$\sigma_{20} = 1 - \sigma_{21} - \sigma_{22} - \sigma_{23} \\ = \frac{1}{35} \sum_{p=a,b,c} \left(\frac{1}{6} (4p_{1/2}^2 + p_{3/2}^2 - 5p_{5/2}^2)^2 + (3p_{1/2}p_{3/2} + \sqrt{5}p_{1/2}p_{5/2})^2 \right) \quad (10)$$

Los coeficientes σ_{2n} son continuos para cualquier valor de η , como se ve en la figura 1. Recordemos que la condición $0 \leq \eta \leq 1$ es consecuencia de una elección arbitraria de las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico.

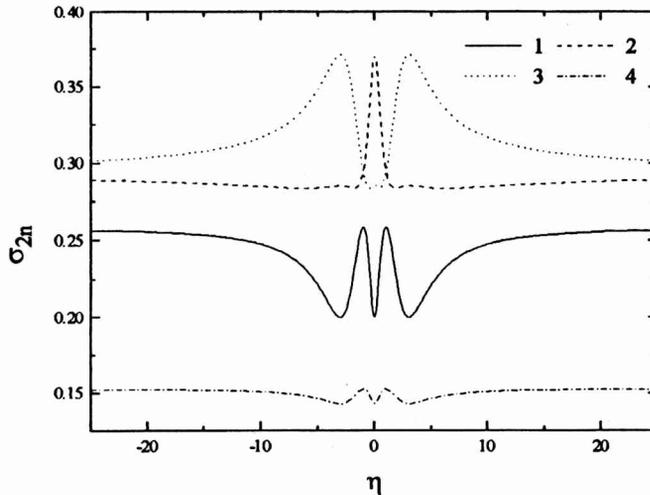


Figura 1: Coeficientes σ_{2n} en función del parámetro de asimetría.

Coefficientes de la parametrización de $\sigma_{2n}(\eta)$

Los σ_{2n} fueron parametrizados usando la siguiente función :

$$\sigma_{2n}(\eta) = \sqrt{\frac{a+c\eta^2+d\eta^4}{1+b\eta^2+e\eta^4}}$$

Para asegurar que esta función represente los coeficientes y su derivada en la región de interés ($0 \leq \eta \leq 1$) realizamos el ajuste con $\eta \in [-1.1, 1.1]$. Los coeficientes en cada caso son :

n	a	b	c	d	e	r²
0	0.0399943 ₄	1.7138 ₄	0.16779 ₃	0.274 ₁	-0.00842 ₉	0.9999992
1	0.137967 ₇	2.772 ₂	0.1855 ₃	0.456 ₈	0.04319 ₃	0.9999992
2	0.0816289 ₂	1.758 ₂	0.1316 ₁	-0.0090 ₆	0.02509 ₄	0.9999973
3	0.02040867 ₅	1.7722 ₄	0.047220 ₉	0.167 ₁	0.00097 ₃	0.9999992

Referencias

- 1.- T. Butz, Hyp. Int. 52 (1989) 189-228 y Erratum en Hyp. Int. 73 (1992) 387.
- 2.- L.A. Mendoza-Zélis, A.G. Bibiloni, M.C. Caracoche, A.R. López García, J.A. Martínez, R. Mercader and A.F. Pasquevich, Hyp. Int. 3 (1977) 315-320
- 3.- L.A. Mendoza Zélis, Tesis Doctoral

Apéndice C : Programa para ajustar espectros PAC

En los últimos años hemos presenciado una verdadera invasión de computadoras personales (PC). Cuando los precios bajaron y la velocidad de cálculo aumentó fue posible disponer de estos equipos para el análisis de los espectros PAC. A raíz de esto, decidimos implementar los programas que realizaban esta tarea en una PC. También nos planteamos como objetivo que estos programas fuesen de fácil uso y cubriesen todas las operaciones de rutina que se realizan sobre los espectros PAC.

Nuestro programa tiene como antecedente directo al DUE , desarrollado por Agustín Rodríguez en una computadora μ -VAX. El código fuente fue totalmente reescrito en TURBO PACAL para aprovechar las facilidades gráficas de este lenguaje. En la figura 1 mostramos la ventana de diálogos principal del programa. En dicha ventana es posible especificar los parámetros de las interacciones con las que se realiza el ajuste. La figura 2 corresponde a una salida de datos típica. El programa está basado en un algoritmo de cuadrados mínimos no lineales, donde la función de ajuste es :

$$R(t) = -f_o + A_{22} \sum_i f_i (\sigma_{20} + \sum_{n=1}^3 \cos(\omega_n(t-t_o)) e^{-(\omega_n(t-t_o))^p/p}) e^{-\lambda(t-t_o)}$$

donde los σ_{2n} son calculados usando la parametrización dada en el apéndice B, el resto de las variables son los parámetros usuales de un espectro PAC. Debido a la diversidad de modelos para

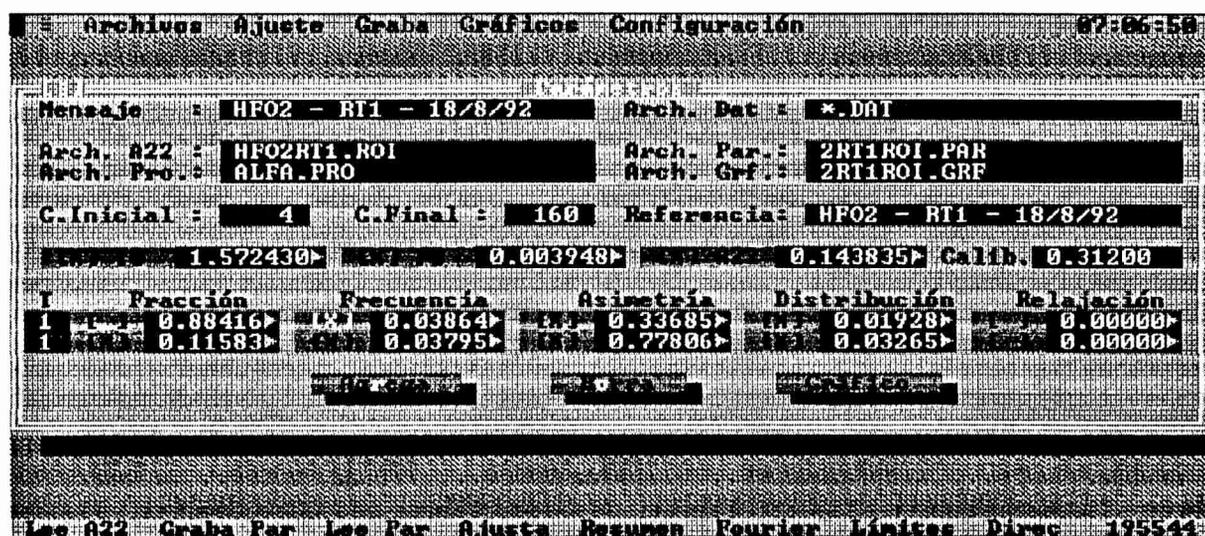


Figura 1 : Ventana de principal del programa de ajuste.

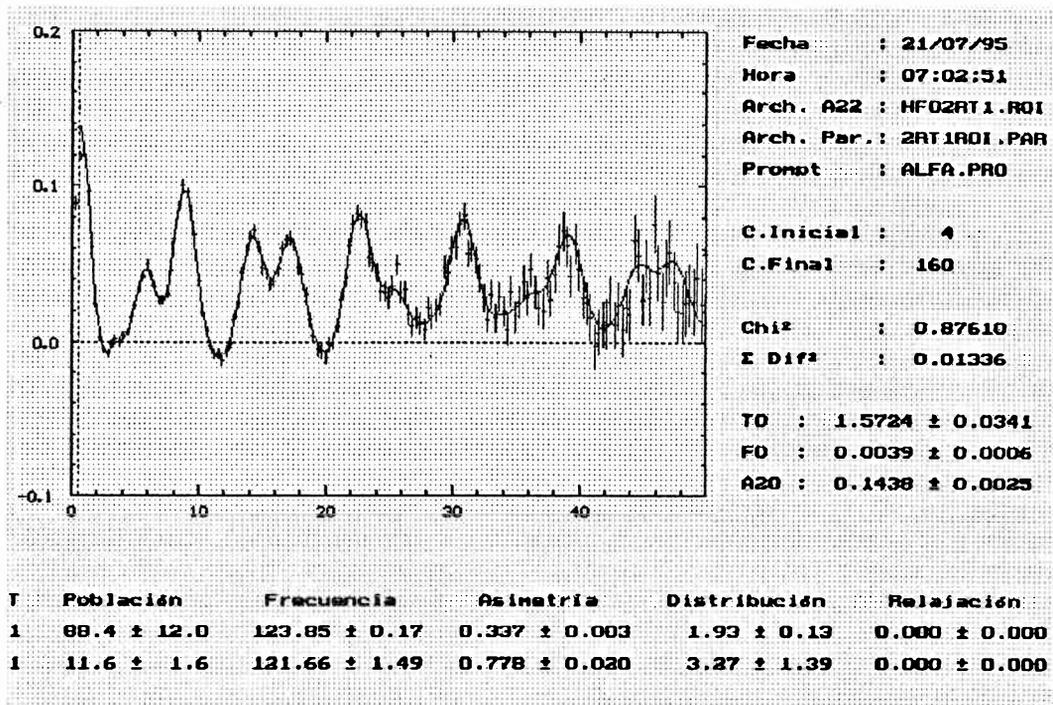


Figura 2: Salida de datos del programa de ajuste.

describir el efecto de distribuciones en los campos hiperfinos, se han implementado en el programa algunas variantes de la función de ajuste . Variando el parámetro T (figura 1) se pueden utilizar las siguientes funciones:

- 1.- Distribución lorentziana ($p=1$).
- 2.- Distribución lorentziana en torno a frecuencia cero.
- 3.- Distribución gaussiana ($p=2$).
- 4.- Distribución gaussiana en torno a frecuencia cero.
- 5.- Variación de la distribución gaussiana.
- 6.- Permite tratar los σ_{2n} como variables de ajuste.
- 7.- Amorfos.
- 8.- Función de Evenson lenta.
- 9.- Función de Evenson rápida.

Algunas otras utilidades del programa son el cálculo de transformadas de Fourier y el ajuste de grupos de archivos a partir de un archivo de parámetros. Todo es acompañado por las correspondientes salida de datos impresas y en archivos.

Agradecimientos

No podría escribir estos agradecimientos si no nombrase en las primeras líneas al Dr. Abeti López García. De no haber sido por la paciencia que me ha tenido y el incondicional apoyo que siempre me ha brindado no habría llegado a este punto de mi carrera.

Al Dr. Jorge Martínez y al Dr. Luis Mendoza Zélis les agradezco haberse prestado a leer los terribles borradores de esta Tesis, y las productivas discusiones que tuvimos como consecuencia de ello.

De mis compañeros de boliche, podría escribir hojas y hojas. De Patricia, Roberto y Gabriel podría destacar las encarnizadas discusiones que hemos sostenido, por nombrar algo directamente relacionado a la Tesis. Pero en realidad lo que debiera hacer es comenzar nuevamente este párrafo de la siguiente manera : De los Amigos con los que comparto el boliche podría

A mis viejos les debo todo el apoyo que me brindaron siempre en mi loca ocurrencia de dedicarme a la física.

La lista de razones para estar agradecido con Manet, mi esposa, ocuparía quizás tantas hojas como la Tesis. Manet ha llevado la peor parte de esta Tesis y la mejor noticia que puedo darle es YA TERMINE.