

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

**INTERACCIONES HIPERFINAS EN  $AHfO_3$   
CON A=Ba, Sr y Ca**

Patricia Marcela de la Presa  
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

Marzo de 1997

# INDICE

## Capítulo I: Introducción

1. Introducción	1
Referencias	6

## Capítulo II: Teoría de correlaciones angulares perturbadas

2.1	Función de correlación.	7
2.2	Interacción cuadrupolar eléctrica estática.	10
2.3	Efectos de una distribución en el campo hiperfino.	14
	2.3.1 Función de distribución de Gauss.	15
	2.3.2 Función de distribución de Lorentz.	16
2.4	Perturbaciones dependientes del tiempo.	17
	2.4.1 Fluctuaciones rápidas.	17
	2.4.2 Teoría de perturbaciones estocásticas.	19
	2.4.3 Aproximación para el caso de fluctuaciones del gradiente de campo eléctrico distribuido.	22
	Referencias	25

## Capítulo III: Técnica experimental

3.1	Introducción.	27
3.2	Dispositivo experimental.	27
3.3	Sobre el espectro de coincidencias.	29
3.4	Obtención de datos y tratamiento de resultados en un experimento PAC.	31
3.5	Las sondas PAC: $^{181}\text{Ta}$ - $^{111}\text{Cd}$ .	34
	Referencias	37

#### **Capítulo IV: Síntesis y caracterización**

4.1	Síntesis	38
4.2	Caracterización por Rayos X	38
4.3	Determinación de los parámetros estructurales	39
	Referencias	44

#### **Capítulo V: Resultados obtenidos por correlaciones angulares perturbadas en los compuestos AHfO<sub>3</sub>**

5.1	Medidas PAC realizadas con <sup>181</sup> Ta	46
5.1.1	BaHfO <sub>3</sub> .	46
5.1.2	SrHfO <sub>3</sub> .	49
5.1.3	CaHfO <sub>3</sub> .	52
5.2	Medidas PAC realizadas con <sup>111</sup> Cd.	56
5.2.1	SrHfO <sub>3</sub> .	56
5.2.2	BaHfO <sub>3</sub> .	60
	Referencias	61

#### **Capítulo VI: Interacciones hiperfinas observadas en el sitio de Hf en los compuestos AHfO<sub>3</sub>**

6.1	Efectos dinámicos.	63
6.1.1	Efecto dinámico e interacción estática nula: el BaHfO <sub>3</sub> .	63
6.1.2	Combinación de efectos dinámicos y estáticos: el SrHfO <sub>3</sub> .	67
6.2	Dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura en el compuesto CaHfO <sub>3</sub> .	74
6.4	El parámetro de asimetría como una medida de la inclinación de los octaedros de oxígenos.	78
6.5	Influencia de la sonda en los parámetros hiperfinos del gradiente de campo eléctrico estático	80
	Referencias	83

**Capítulo VII: Daño producido por irradiación e impurezas generadas por implantación**

7.1	Daño por irradiación con neutrones térmicos.	85
7.2	Formación de impurezas por implantación.	90
	Referencias	93

**Capítulo VIII: Conclusiones** 94

## Capítulo I: Introducción

El nombre de perovskita proviene del mineral  $\text{CaTiO}_3$ . No obstante que el  $\text{CaTiO}_3$  es un mineral en la Tierra, la perovskita presenta una estructura cristalina comúnmente encontrada en una amplia variedad de compuestos con fórmula general  $\text{ABX}_3$ , donde A y B son cationes y X es un anión. En esencia, la estructura de perovskita consiste en un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{BX}_6$  conectados por los vértices, junto con cationes A formando un cuboctaedro  $\text{AX}_{12}$  para llenar los espacios entre dichos octaedros. Dentro de esta coordinación, se presentan solamente tres grados de libertad estructurales.

(a) desplazamiento de los cationes A y B del centro de su coordinación poliédrica,  $\text{AX}_{12}$  y  $\text{BX}_6$ ;

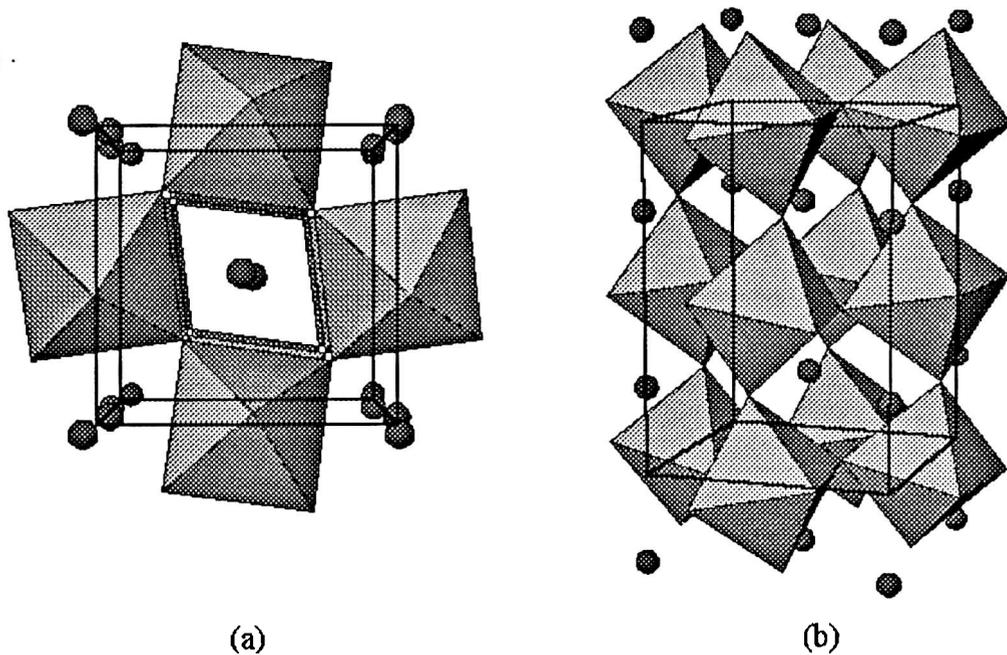
(b) distorsión de los poliedros aniónicos de los iones A y B;

(c) inclinación de los octaedros  $\text{BX}_6$  sobre uno, dos o tres ejes.

La estructura ideal de perovskita es cúbica. Sin embargo, para la mayoría de los óxidos de perovskita  $\text{ABO}_3$ , la simetría cúbica es estable sólo a altas temperaturas.

Tanto los sitios A (así como los B) pueden ser ocupados por diferentes clases de iones metálicos, lo cuál conduce a una innumerable cantidad de compuestos composicionalmente diferentes; más aún, se ha mostrado que la estequiometría de oxígenos puede variar en un amplio rango conservando la estructura de perovskita.<sup>1</sup> Debido a sus características composicionales y estructurales, puede comportarse como aislantes, semiconductores, conductores y superconductores,<sup>2</sup> circunstancia que las hacen de gran interés científico y tecnológico.

Dividiremos a las perovskitas en dos grandes grupos: aquellas pertenecientes a grupos puntuales no-centrosimétricos y las pertenecientes a grupos puntuales centrosimétricos. Las perovskitas no-centrosimétricas presentan propiedades físicas tales como ferroelectricidad, antiferroelectricidad, piezoelectricidad, y actividad óptica, ya que éstas son originadas por los momentos dipolares causados por los desplazamientos iónicos. Por otra parte, las centrosimétricas no presentan estas propiedades ni aún sometidas a estímulos externos, porque, cuando una fuerza es



**Figura 1:** Estructura de perovskita centrosimétrica perteneciente al grupo espacial Pnma vista con (a) el eje **b** perpendicular al plano de la hoja y (b) el eje **b** contenido en el plano de la hoja.

aplicada a un cristal centrosimétrico, el movimiento de cargas resultante se distribuye simétricamente compensando los desplazamientos y no aparecen momentos dipolares.

Para las perovskitas centrosimétricas, de los tres grados de libertad estructurales que comentamos anteriormente, sólo se consideran el segundo y tercer grado de libertad. En la Fig. 1 se muestran dos perspectivas distintas de estas estructuras.

En la serie de compuestos  $AHfO_3$ , el único que se corresponde con la estructura cúbica ideal de perovskita es el  $BaHfO_3$ . En una perovskita con simetría cúbica el gradiente de campo eléctrico se anula por simetría en los sitios A y B. Cabe esperar que, en un experimento de correlaciones angulares, el factor de atenuación resulte constante.

Existen varios ejemplos de perovskitas con simetría cúbica medidas por correlaciones angulares perturbadas, entre ellos  $\text{SrTiO}_3^3$  y  $\text{BaHfO}_3^{3,4}$  (cúbicos a temperatura ambiente),  $\text{BaTiO}_3$  ( $T > 393$  K),  $\text{PbTiO}_3$  ( $T > 760$  K)<sup>3</sup> y  $\text{SrRuO}_3$  ( $T > 800$  K).<sup>5</sup> Todas estas perovskitas cúbicas tienen en común que, contrariamente a lo esperado, se observa un factor de atenuación no constante. Dicho factor no puede ser explicado en términos de un gradiente de campo eléctrico producido por una distribución de cargas localizadas en sitios de red cristalográficamente bien definidos.

En la actualidad se discute el origen de una interacción de este tipo. Algunos autores proponen que esta interacción es originada por un gradiente de campo eléctrico rápidamente fluctuante<sup>3,6</sup> y justifican la existencia de dicha componente fluctuante con el *modelo de ocho sitios*.<sup>7</sup> Según este modelo, en las fases paraeléctricas de las perovskitas ferroeléctricas, el catión B estaría desplazado en las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y saltando entre estas ocho posiciones equivalentes, de tal forma que, en promedio, el catión central se ubicaría en el centro del cubo. Cuando hacen la transición a la fase ferroeléctrica, el sistema pierde simetría y el ión central queda desplazado y moviéndose entre cuatro posiciones equivalentes en la dirección  $\langle 001 \rangle$ , a la vez que aparece una polarización neta en esa dirección.

Las fases cúbicas (o de alta temperatura) son siempre centrosimétricas; pero si el compuesto tiene propiedades ferroeléctricas a bajas temperaturas, cuando hace una transición de fase, ésta es a un grupo no-centrosimétrico. A diferencia de los anteriores, los compuestos  $\text{AHfO}_3$  son centrosimétricos en todas sus fases. Por lo que, en principio, no se espera un efecto dinámico producido por el movimiento del catión central entre sus ocho posiciones equivalentes. Cálculos realizados en la fase cúbica del compuesto  $\text{SrHfO}_3$  utilizando el método LAPW<sup>8</sup> indican que no existe en este compuesto un doble pozo de potencial en la dirección  $\langle 001 \rangle$ .

Una característica común de las perovskitas es su capacidad para perder oxígeno. En la preparación del  $\text{SrTiO}_3$ , Higuchi et al<sup>9</sup> calcina la mezcla de óxidos a 1373 K durante 10 hs y luego la sinteriza a 1673 K por 3 hs en atmósfera de aire. Obtiene como resultado un compuesto deficiente en oxígeno que contiene un 1% de vacancias: el compuesto  $\text{SrTiO}_{2.98}$ . El titanato de estroncio tiene propiedades ópticas muy sensibles a la cantidad de vacancias que van desde la transparencia (sin vacancias de oxígeno) hasta el negro (1% de vacancias<sup>9</sup>).

El contenido de oxígeno de estos compuestos es crucial en las propiedades de transporte: un material aislante como el  $\text{SrTiO}_3$  se convierte en semiconductor cuando es deficiente en oxígeno. S. Cuffini,<sup>10</sup> en la preparación de fibras de  $\text{SrTiO}_3$  a 1073 K bajo atmósfera controlada de oxígeno, obtiene fibras de color amarillo, que implican una deficiencia en oxígenos menor que el 1% y la resistividad disminuye en un factor  $10^5$  con respecto al compuesto estequiométrico.

En el estudio de propiedades de transporte en  $\text{SrTiO}_{3-x}$ , C. Lee et al<sup>11</sup> proponen que a temperatura ambiente la conducción es debida a la excitación térmica desde el nivel donador a la banda de conducción y este nivel donador está entre 40 y 80 meV por debajo de la banda de conducción.

Cuando se realiza una medida por correlaciones angulares perturbadas, la sonda utilizada para la medida constituye, en general, una impureza. Si para medir los compuestos  $\text{AHfO}_3$  se utiliza como sonda el  $^{181}\text{Ta}$ , éste actuará como una impureza donora originando estados de impureza debajo de la banda de conducción.

Cuando se utiliza la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , el catión  $\text{Cd}^{+2}$  reemplazando a  $\text{Hf}^{+4}$  se comporta como una impureza aceptora. Si además existen vacancias de oxígeno, pueden formarse defectos complejos como pares de "vacancia de oxígeno-aceptor". Cálculos realizados en  $\text{BaTiO}_3$ <sup>12</sup> para distintos tipos de dopantes en el sitio B muestran que cuando el dopante es un aceptor +2 la energía de ligadura del par "vacancia de oxígeno-dopante" es del orden de 300 meV.

Estructuralmente, los compuestos  $\text{AHfO}_3$  son conocidos desde hace más de 50 años.<sup>13</sup> Hasta el momento, existe acuerdo sobre las estructuras cristalinas del  $\text{BaHfO}_3$  y el  $\text{CaHfO}_3$ , reportadas como cúbica<sup>14</sup> y ortorrómbica,<sup>15</sup> respectivamente. Sin embargo no existen datos sobre las posiciones atómicas del compuesto  $\text{CaHfO}_3$ .

Por otro lado, no hay acuerdo sobre la estructura cristalográfica del  $\text{SrHfO}_3$ . Algunos autores lo reportan con estructura cristalina cúbica<sup>13</sup> o pseudocúbica,<sup>16</sup> mientras que otros le asignan una estructura ortorrómbica.<sup>17</sup> Andrade et al.<sup>18</sup> midieron el compuesto por espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas, encontrando un gradiente de campo eléctrico no nulo y un parámetro de asimetría de  $\sim 0.5$ , resultados que se contradicen con los de una perovskita con simetría cúbica.

En este trabajo estudiaremos los compuestos  $A\text{HfO}_3$  ( $A=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  y  $\text{Ba}$ ) pertenecientes a la familia de perovskitas centrosimétricas mediante dos técnicas: difracción de rayos X y espectroscopía de correlaciones angulares perturbadas.

La primera técnica nos servirá para establecer las estructuras cristalográficas, esto es, los parámetros de celda y las posiciones atómicas en dichos compuestos.

Con la segunda técnica analizaremos la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura y efectos dinámicos. Cabe señalar que en este estudio hemos utilizado dos sondas:  $^{181}\text{Ta}$  y  $^{111}\text{Cd}$ , a fin de comparar las alteraciones que introduce cada sonda.

En resumen, en este trabajo nos proponemos:

- establecer los parámetros estructurales de los compuestos  $A\text{HfO}_3$  y estudiar las constantes de red en función de la temperatura en el caso del compuesto  $\text{CaHfO}_3$ ,
- determinar la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura en los compuestos  $A\text{HfO}_3$ ,
- analizar los efectos dinámicos introducidos por la presencia de vacancias de oxígeno o por la misma sonda,
- estudiar la modificación del entorno de la sonda introducida por la presencia de la misma,
- vincular el parámetro de asimetría con la inclinación de los octaedros de oxígenos,
- discutir los defectos introducidos en los compuestos por la irradiación con neutrones térmicos,

## Referencias

---

<sup>1</sup> A. Reller y B. Bunsenges, *Physik. Chem.* **90**, 742 (1986).

<sup>2</sup> C. N. R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh y R. A. Mohan Ram, *J. Solid. State Chem.* **72**, 14 (1989).

<sup>3</sup> G. L. Catchen, S. J. Wukitch, E. M. Saylor, W. Huobner y M. Blaskiewicz, *Ferroelectrics* **117** (1991) 175.

- 
- <sup>4</sup> A. López García, P. de la Presa y A. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **44**, 17, 9708, (1991).
- <sup>5</sup> G. L. Catchen, T. M. Rearick y D. G. Scholom, *Phys. Rev. B* **49**, 318 (1994).
- <sup>6</sup> G. L. Catchen, S. J. Wukitch, E. M. Saylor, W. Huobner D. M. Spaar y M. Blaskiewicz, *Phys. Rev. B* **42**, 1885 (1990).
- <sup>7</sup> J. P. Sokoloff, L. L. Chase and D. Rytz, *Phys. Rev. B* **38**, 597, (1988).
- <sup>8</sup> G. Fabricius, E. Peltzer, O. Rodríguez, P. de la Presa, A. Ayala y A. López García. *Phys. Rev. B* **55**, 164 (1997).
- <sup>9</sup> M. Higuchi, K. Aizawa, K. Yamaya y K. Kodaira, *J. Solid State Chem.* **92**, 573 (1991).
- <sup>10</sup> Silvia Cuffini, comunicación privada.
- <sup>11</sup> C. Lee, J. Yahia y J. L. Brebner, *Phys. Rev. B* **3**, 2525 (1971).
- <sup>12</sup> G. V. Lewis y C. R. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 89 (1986)
- <sup>13</sup> A. Hoffman, *Z. Phys. Chem.* **28**, 74 (1935).
- <sup>14</sup> Scholder, Rade y Schwartz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **362**, 149-68 (1968)
- <sup>15</sup> Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **22** (1985)
- <sup>16</sup> F. Jona y G. Shirane, *Ferroelectric Crystal, International Series of Monographs on Solid State Physics*, (Pergamon, Oxford, 1962) Cap. V.
- <sup>17</sup> V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko y L. M. Lopato, *Neorganicheskie Materialy* **24**, 2027 (1988).
- <sup>18</sup> P. da R. Andrade, M. Forker, J. D. Rogers y J. V. Kunzler, *Phys. Rev. B* **6**, 2560 (1972).

## Capítulo II: Teoría de correlaciones angulares perturbadas

### 2.1 Función de correlación

Todos los núcleos radiactivos emiten radiación con una distribución angular que obedece la ley de conservación del impulso angular. Normalmente, la radiación total de una muestra radiactiva es isotrópica debido a que los espines nucleares están orientados al azar. Sin embargo existen varias técnicas que permiten o bien orientar los núcleos o bien seleccionar un conjunto de ellos con la misma dirección de espín. Este último es el caso de la espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC).

En la espectroscopía PAC los núcleos de interés deben emitir una cascada de radiación  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ . Nos dedicaremos a describir la teoría de Correlaciones Angulares Perturbadas para aquellos núcleos con una cascada de radiación  $\gamma$ - $\gamma$ .

Luego de la primera radiación, el núcleo producto queda en un estado excitado intermedio. Durante el tiempo que transcurre en este nivel, los momentos nucleares pueden interactuar con el entorno extranuclear. Subsecuentemente, el núcleo en el nivel intermedio pasa a un nivel de menor energía por emisión del segundo rayo  $\gamma$ . Así la interacción hiperfina del nivel intermedio involucra tanto la interacción del gradiente de campo eléctrico (GCE) con el momento cuadrupolar nuclear como la interacción del campo hiperfino magnético (CHM) con el momento dipolar magnético nuclear. En estos casos, el GCE y el CHM son generados por todas las cargas que rodean al núcleo sonda.

En la Fig. 1 se muestra un esquema de decaimiento para una sonda con espín  $I=1$  y un diagrama esquemático de los estados  $m$  asociados con el espín  $I$  del nivel nuclear intermedio.

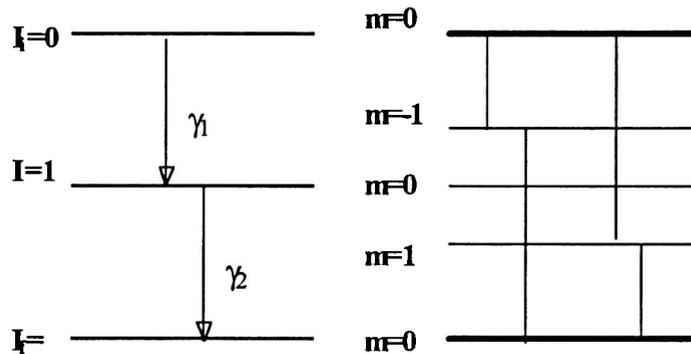
La detección del primer rayo gama emitido, selecciona un grupo de núcleos orientados en una cierta dirección. Esta emisión gama hace que se pueblen ciertos sub-estados magnéticos  $m$  del estado intermedio. La emisión del segundo rayo gama está

correlacionada con la emisión de la primera radiación debido a la conservación del impulso angular. Cuando una interacción hiperfina entre el estado nuclear intermedio y el entorno extranuclear tienen lugar, entonces esta correlación se modifica. Debido a la presencia del campo extranuclear, ocurren transiciones entre los distintos estados  $m$  del nivel nuclear intermedio.

Como resultado, la segunda radiación es emitida en una dirección diferente a la que hubiera sido

emitida si la presencia del campo extranuclear no lo hubiera afectado: la interacción hiperfina perturba la correlación angular.

Este efecto es realmente medible y es la base de la espectroscopia PAC.



**Figura 1:** Diagrama esquemático de los estados  $m$  asociados al nivel intermedio con  $I=1$ . Las transiciones posibles son aquellas en que se cumple  $\Delta m = \pm 1$

La cantidad fundamental medida en un experimento PAC es la distribución temporal o función de correlación  $W(\theta, t)$ .<sup>1</sup> La función de correlación es la relación temporal entre la detección de la primera radiación en la dirección  $\mathbf{k}_1$  y la detección de la segunda radiación en la dirección  $\mathbf{k}_2$  de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ .

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

donde  $\tau$  es la vida media del estado intermedio,  $A_{k_1}$  y  $A_{k_2}$  son los coeficientes de correlación y orientación y dependen sólo de propiedades nucleares,  $G(t)$  es el factor de perturbación que contiene la información del hamiltoniano de interacción entre los campos externos y el estado nuclear intermedio, y los  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos.

Los coeficientes de correlación están determinados por las propiedades de los rayos  $\gamma$  de la cascada radiactiva y de los espines de los estados nucleares inicial, intermedio y final. Como dichos coeficientes no dependen de los campos externos, definiremos el coeficiente de anisotropía  $A_{k_1 k_2} = A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_1)$  y lo normalizaremos de tal manera que  $A_{00} = 1$ .

El factor de perturbación contiene la información de la interacción hiperfina entre el estado nuclear intermedio y los campos extranucleares (eléctricos y/o magnéticos). Los campos extranucleares cambian la orientación de los espines del estado nuclear intermedio, por lo que la dirección de emisión de  $\gamma_2$  dependerá del tiempo en que el núcleo esté en el estado intermedio y de la orientación de los campos externos. Durante ese tiempo, el nivel nuclear intermedio pasará del subestado  $|m_a\rangle$  al  $|m_b\rangle$ . Este cambio puede ser representado por el operador unitario  $\Lambda(t) = \exp(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}t)$ , donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano de la interacción entre el momento nuclear y los campos externos, y así es posible demostrar que el factor de perturbación toma la forma:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2k_1+1)^{1/2} (2k_2+1)^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle^* \quad (2)$$

Si  $|n\rangle$  es la base en la cuál  $H$  es diagonal, entonces

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

donde  $E_n$  son los autovalores del hamiltoniano.

Si reemplazamos esta igualdad en la Ec. (2) obtendremos el factor de perturbación en términos de los autovalores del hamiltoniano.

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

En muestras policristalinas, donde los espines nucleares están orientados al azar, la distribución de probabilidades se obtiene integrando sobre todas las orientaciones posibles, por lo tanto:

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

donde  $\theta$  es el ángulo entre las direcciones  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ ,  $P_k$  son los polinomios de Legendre. La sumatoria se realiza sobre todos los valores pares de  $k$  y el factor de perturbación policristalino está dado por:

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

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

Nos centraremos principalmente en aquellos casos en donde los sistemas no tienen propiedades magnéticas o bien los desdoblamientos hiperfinos producidos por los campos magnéticos presentes son despreciables frente a los producidos por los gradiente de campo eléctrico.

## 2.2 Interacción cuadrupolar eléctrica estática

El Hamiltoniano que representa la interacción entre los momentos multipolares nucleares con el potencial producido por una distribución de carga está dado por:

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

donde:

$ze\Phi$ : desplaza los niveles pero no contribuye al desdoblamiento hiperfino.

$\vec{p} \cdot \vec{E}$ : no contribuye pues  $\vec{p}$  es nulo por conservación de paridad de los estados nucleares. En general los términos con  $l$  impar no contribuyen pues los  $T_l^m$  son nulos.

Sólo el término  $l=2$  (término cuadrupolar) hará la contribución más importante. El término siguiente ( $l=4$ ) tiene una energía de  $10^{-8}$  veces menor.

El teorema de Wigner-Eckart permite expresar las componentes esféricas del operador momento cuadrupolar nuclear  $T_2^m$  en función de componentes adecuadas del operador momento angular  $I$  y del momento cuadrupolar nuclear del estado intermedio. Las componentes esféricas del tensor gradiente de campo eléctrico pueden expresarse en un sistema de coordenadas cartesianas arbitrario. Dado que el tensor de gradiente de campo eléctrico es simétrico, puede diagonalizarse y de esta forma las componentes del GCE satisfacen la ecuación de Laplace:

$$V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0 \quad (8)$$

Si se define el parámetro de asimetría como:

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

y los ejes principales del tensor se eligen de tal forma que:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (10)$$

el operador gradiente de campo eléctrico queda entonces definido sólo por otras dos cantidades independientes  $V_{zz}$  y  $\eta$ .

El hamiltoniano de interacción cuadrupolar en el estado con espín  $I$  puede expresarse en términos de los números cuánticos  $m$  de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} H_{m,m} &= \hbar\omega_Q(3m^2 - I(I+1)) \\ H_{m,m+1} &= 0 \\ H_{m,m\pm 2} &= \frac{1}{2}\hbar\omega_Q\eta[(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m)] \end{aligned} \quad (11)$$

con

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)} \quad (12)$$

donde  $\omega_Q$  es la llamada frecuencia de interacción cuadrupolar. Para el caso particular de un nivel nuclear de espín  $I=5/2$ , la matriz que representa al hamiltoniano es:

$$H = \hbar\omega_Q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (13)$$

Esta matriz se puede transformar en una matriz diagonal por bloques<sup>2-3</sup> compuesta por dos submatrices de 3x3 idénticas:

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{pmatrix} \quad (14)$$

donde

$$H_1 = H_2 = \hbar\omega_Q \begin{pmatrix} 10 & \eta\sqrt{10} & 0 \\ \eta\sqrt{10} & -8 & \eta\sqrt{18} \\ 0 & \eta\sqrt{18} & -2 \end{pmatrix} \quad (15)$$

cuyos autovalores doblemente degenerados son

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2\hbar\omega_Q r \cos(\varphi/3) \\ E_{\pm 3/2} &= -\hbar\omega_Q r (\cos(\varphi/3) - \sqrt{3}\text{sen}(\varphi/3)) \\ E_{\pm 1/2} &= -\hbar\omega_Q r (\cos(\varphi/3) + \sqrt{3}\text{sen}(\varphi/3)) \end{aligned} \quad (16)$$

con

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

Las transiciones entre los sub-niveles de energía determinan las frecuencias de interacción  $\omega_n$  (Fig. 2)

$$\omega_1 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar}, \quad \omega_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar}, \quad \omega_3 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} \quad (17)$$

La Ec. (4) puede escribirse en función de las frecuencias de interacción de la siguiente forma:

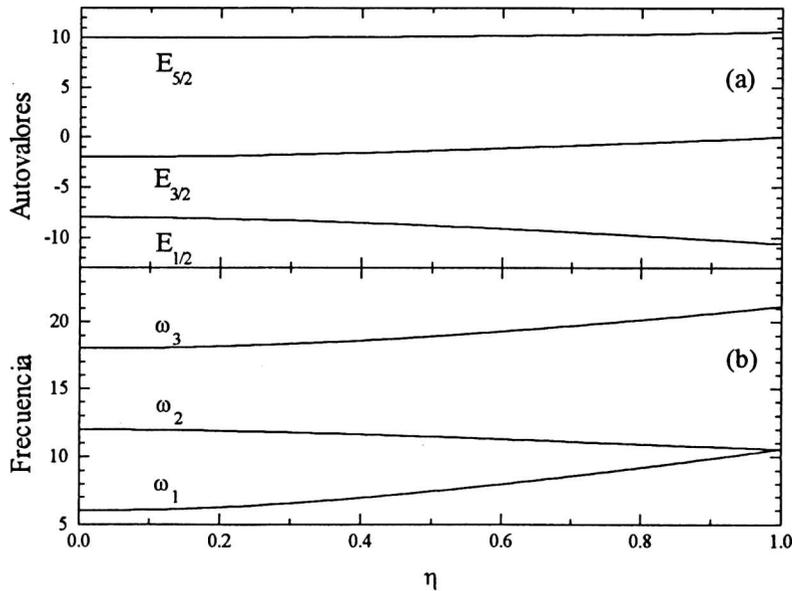
$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sigma_0(k_1, k_2, N_1, N_2) + \sum_{n=1}^3 \sigma_n(k_1, k_2, N_1, N_2) \cos(\omega_n t) \quad (18)$$

donde los  $\sigma_n$  dependen de la matriz diagonalizadora (Fig. 3), y su expresión analítica puede verse en la ref. 4.

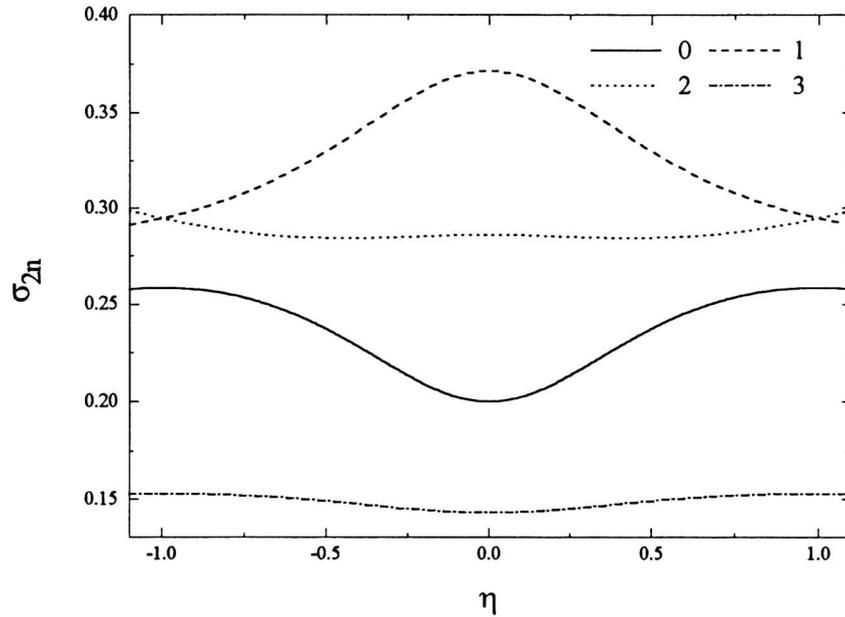
El factor de perturbación para muestras policristalinas y en presencia de un gradiente de campo eléctrico estático es:

$$G_{kk}(t) = \sigma_0 + \sum_{n=1}^3 \sigma_{kn}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (19)$$

Se observa que el factor de perturbación dependerá fundamentalmente de las frecuencias de interacción y del parámetro de asimetría.



**Figura 2:** (a) Autovalores de  $H$  y (b) frecuencias de interacción en función de  $\eta$



**Figura 3:** Coeficientes  $\sigma_{2n}$  en función del parámetro de asimetría

### 2.3 Efectos de una distribución en el campo hiperfino

En nuestra discusión sobre la interacción cuadrupolar eléctrica hemos supuesto que los gradientes de campo eléctrico que actúan sobre los momentos cuadrupolares nucleares son los mismos en cada sitio. Esto es una idealización, ya que se esperan pequeñas variaciones del campo cristalino debido a imperfecciones de la red y a sitios de impureza. El mismo proceso del decaimiento radiactivo transforma al átomo sonda en un centro de impureza en la mayoría de los casos. Además el momento de retroceso impartido a un átomo por el proceso de decaimiento nuclear puede desplazar al átomo de su sitio. Este efecto genera situaciones donde los gradientes de campo eléctrico experimentados por los núcleos varían de núcleo a núcleo.

La variación del gradiente de campo eléctrico de núcleo a núcleo se expresa como una distribución de probabilidades  $P(\omega)$  de la frecuencia de interacción cuadrupolar  $\omega_Q$ .

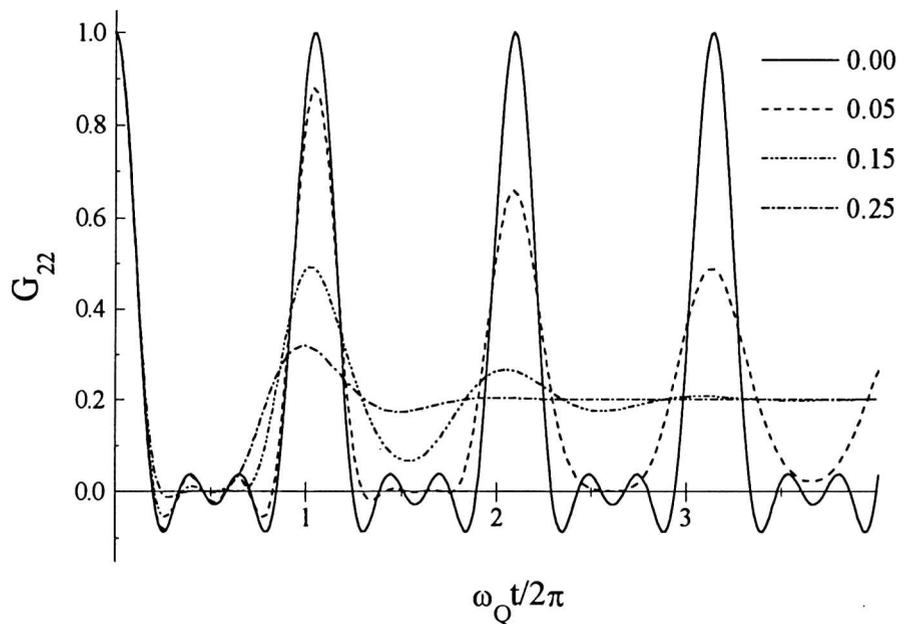
### 2.3.1 Función de distribución de Gauss

Como aproximación más simple, supondremos que sólo la componente  $V_{zz}$  se encuentra distorsionada con una distribución normal:

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} e^{-\frac{(\omega-\omega_Q)^2}{2\delta^2\omega_Q^2}} \quad (20)$$

Multiplicando la Ec. (14) por la Ec. (20) e integrando para todas las frecuencias posibles, obtenemos el factor de perturbación distribuido:

$$G_{kk}(t) = \sigma_0 + \sum_n \sigma_{kn} \cos(\omega_n t) e^{-(\delta\omega_n t)^2/2} \quad (21)$$



**Figura 4:** Factor de perturbación para  $\eta=0$  y distintos valores de  $\delta$  para distribuciones gaussianas.

En la Fig. 4 se observa el efecto de una distribución gaussiana de la componente  $V_{zz}$  sobre el factor de perturbación. El efecto de la distribución de las otras componentes de GCE sobre el factor de perturbación ha sido estudiado por A. Ayala.<sup>5</sup>

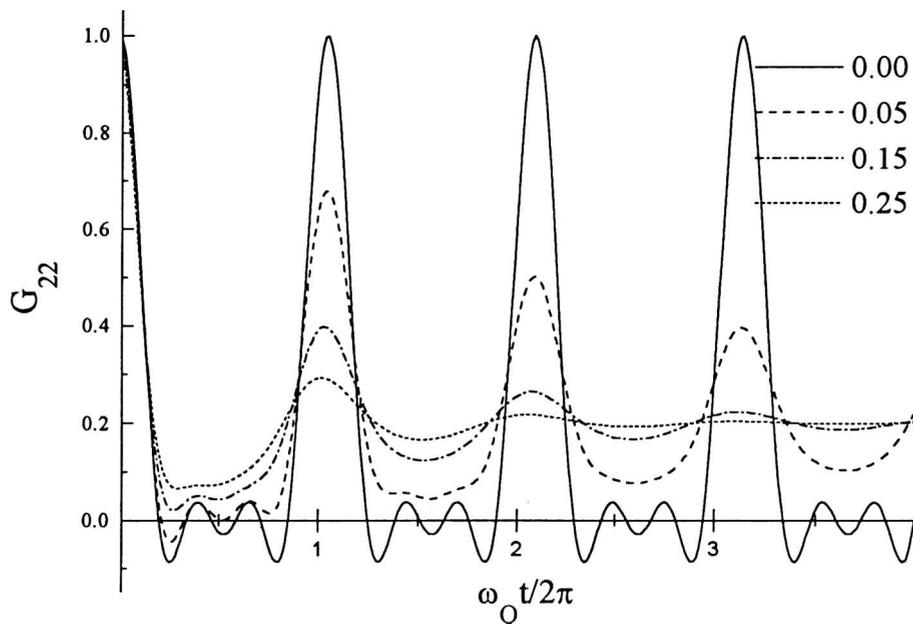
### 2.3.2 Función de distribución de Lorentz

En el caso de una distribución lorentziana de los valores de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$ , se utiliza la siguiente expresión:

$$P(\omega) = \frac{\delta}{\pi\omega_Q(\delta^2 + (1 - \omega/\omega_Q)^2)} \quad (22)$$

y el factor de perturbación distribuido será:

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sum_{n=1}^3 \sigma_{kn} \cos(\omega_n t) e^{-\delta\omega_n t} \quad (23)$$



**Figura 5:** Factores de perturbación para  $\eta=0$  y distintos valores de  $\delta$  para distribuciones lorentzianas.

## 2.4 Perturbaciones dependientes del tiempo

El tratamiento de las perturbaciones dependientes del tiempo no puede hacerse en forma general. A continuación describiremos las aproximaciones más usadas para el tratamiento de las mismas.

### 2.4.1 Fluctuaciones rápidas

Si los campos externos que actúan sobre un núcleo fluctúan al azar tanto en dirección como en magnitud en tiempos muy cortos, existe aún una cierta configuración local instantánea que es característica del entorno en ese instante. Esta configuración local de corta vida puede ser descripta por un valor promedio del campo local actuando en alguna dirección  $z'$ . Existe una continua reorientación de la dirección  $z'$  con respecto a un sistema coordenado externo. Si varias direcciones  $z'$  no correlacionadas ocurren dentro de la vida media  $\tau$  del estado intermedio nuclear en una cascada radiactiva, entonces, macroscópicamente no existe dirección preferencial en la fuente como un todo. Ya que el mecanismo de interacción fluctuante no establece ninguna dirección particular para la elección del eje de cuantización, esto nos permite seleccionar este eje de tal forma que  $N_1=N_2=0$ , y así la función de correlación (Ec. (1)) se transforma en:

$$W(\theta, t) = e^{-t/\tau} \sum_{k_1, k_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) (2k_1 + 1)^{-1/2} (2k_2 + 1)^{-1/2} G_{k_1 k_2}^{00}(t) P_{k_2}(\cos \theta) \quad (24)$$

El factor de perturbación (Ec. (2)) está dado por:

$$G_{k_1 k_2}^{00}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2k_1+1)^{1/2} (2k_2+1)^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a & -m_a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b & -m_b & 0 \end{pmatrix} \left| \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \right|^2 \quad (25)$$

El factor  $|\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle|^2$  es la probabilidad de que el núcleo esté en el estado  $m_b$  al tiempo  $t$  si estaba en el estado  $m_a$  en  $t=0$ . El problema principal de las perturbaciones dependientes del tiempo es el cálculo de esta probabilidad. El operador evolución temporal estará dado por  $\Lambda(t) = \exp(\frac{-i}{\hbar} \hat{H}(t) \cdot t)$ , donde ahora el hamiltoniano dependerá del tiempo. Esta función probabilidad ha sido resuelta por Abragam y Pound<sup>6</sup> para el caso de interacción cuadrupolar eléctrica rápidamente fluctuante e isotrópica.

Para este caso el factor de perturbación estará dado por:

$$G_{kk}(t) = e^{-\lambda_k t}$$

$$\lambda_k = \frac{3\tau_c}{80h^2} (eQ)^2 V_{zz}^2 \frac{k(k+1)[4I(I+1) - k(k+1) - 1]}{I^2(2I-1)^2} \quad (26)$$

donde  $\tau_c$  es el llamado tiempo de correlación.

De acuerdo a la teoría de Abragam y Pound el coeficiente de atenuación que describe la interacción cuadrupolar dependiente del tiempo decae exponencialmente a cero con el tiempo. Este comportamiento representa una pérdida de “memoria” de la distribución anisotrópica de espín del estado nuclear intermedio después de un tiempo  $t \gg 1/\lambda_k$ . Esto está en contraste con una interacción estática, la que resulta en un factor de perturbación que varía periódicamente con el tiempo.

Algunas consideraciones deben ser tenidas en cuenta cuando se trata de interacciones extranucleares dependientes del tiempo:

(a) La vida media del estado intermedio  $\tau$ , debe ser mucho mayor que el tiempo de correlación  $\tau_c$ , o sea el tiempo que transcurre entre los distintos valores del campo extranuclear.

(b) La energía de desdoblamiento de los estados nucleares intermedios producidos por otros campos que no sea el gradiente de campo eléctrico fluctuante debe ser pequeño, o sea  $\omega\tau_c \ll 1$ .

Para un tiempo de correlación  $\tau_c$  mucho mayor que la vida media del estado intermedio  $\tau$ , el mecanismo de perturbación no puede ser considerado como dependiente del tiempo, pues el entorno del núcleo será estacionario durante la vida media nuclear y la interacción resultante será estática. Cuando el tiempo de correlación  $\tau_c$  es del orden de la vida media, entonces la interacción ya no puede ser descripta apropiadamente ni por una interacción estática pura ni por una interacción dependiente del tiempo pura.

#### 2.4.2 Teoría de perturbaciones estocásticas

Mientras que la perturbación de la correlación angular por fluctuaciones rápidas e isotrópicas puede ser satisfactoriamente descripta por la teoría de perturbaciones de primer orden de Abragam y Pound, el modelo estocástico de Blume<sup>7</sup> y Winkler y Gerdau<sup>8</sup> es más apropiado para el caso general de variaciones discretas del GCE, como ocurriría en el caso de un sólido en el cuál el gradiente de campo eléctrico cambiara de dirección o intensidad en el tiempo. Estos cambios, dada la estructura del sólido, serían discretos.

El hamiltoniano dependiente del tiempo en el cuál la interacción cambia al azar entre un número  $N$  finito de estados puede ser escrita como:

$$\hat{H}(t) = \sum_{j=1}^N \hat{V}_j f_j(t) \quad (27)$$

donde  $V_j$  es el hamiltoniano de interacción en el estado  $j$  y el conjunto de funciones  $f_j(t)$  están definidas de tal forma que para cualquier  $t_1$  si  $f_j(t_1) = 1$  entonces  $f_{k \neq j}(t_1) = 0$ .

Un elemento central en la teoría de correlaciones angulares perturbadas es el operador evolución temporal  $\hat{\Lambda}(t)$ , que ya hemos mencionado anteriormente, y que

describe la evolución de los estados nucleares intermedios de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  bajo la influencia de una interacción hiperfina. Utilizando el formalismo de Liouville en el espacio producto de los autoestados del momento angular  $|Im\rangle$  y los estados  $|a\rangle$  del entorno nuclear, Blume<sup>7</sup> y Winkler y Gerdau<sup>8</sup> mostraron que para fluctuaciones estocásticas que satisfacen las condiciones de un proceso estacionario de Markov el operador evolución temporal para el hamiltoniano dependiente del tiempo de la Ec. (27) está dado por la expresión:

$$\hat{\Omega}(t) = \exp\left[\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{estoc.} + \hat{R}\right)t\right] \quad (28)$$

La matriz del argumento  $(-i/\hbar)\hat{H}_{stoch} + \hat{R}$  en la representación  $|amm'\rangle$  es la llamada matriz de Blume. Los elementos de la parte de relajación pura  $\hat{R}$  contienen las probabilidades de transición  $w_{ab}$  entre los distintos estados estocásticos  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$ :<sup>7</sup>

$$\left(bm_2m'_2 \hat{R} am_1m'_1\right) = \delta_{m_1m_2} \delta_{m'_1m'_2} \begin{cases} w_{ab} & si \ a \neq b \\ -\sum_b w_{ab} & si \ a = b \end{cases}$$

Los elementos de matriz del operador de Liouville  $\hat{H}_{estoc}$  se construyen a partir de los hamiltonianos  $\hat{V}_a$  de los diferentes estados estocásticos:

$$\left(bm_2m'_2 \hat{H}_{estoc} am_1m'_1\right) = \delta_{ab} \left[ \delta_{m'_1m'_2} \langle m_2 | \hat{V}_a | m_1 \rangle - \delta_{m_1m_2} \langle m'_2 | \hat{V}_a | m'_1 \rangle \right]$$

El factor de perturbación  $G_{kk}(t)$  puede ser expresado por los autovalores y autovectores de la matriz de Blume<sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{estoc.} + R\right)M_q &= (-\lambda_q + i\omega_q)M_q \\ \left(M_q\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{estoc.} + R\right)\right) &= (-\lambda_q + i\omega_q)\left(N_q\right) \end{aligned} \quad (29)$$

Para muestras policristalinas se obtiene la expresión:

$$G_{kk}(t) = \sum_{q=1}^{(2I+1)^2} A_{kq} \cos(\omega_q t) e^{-\lambda_q t} \quad (30)$$

donde las amplitudes  $A_{kq}$  están dadas por:

$$A_{kq} = \sum_{N, m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_b & -m'_b & N \end{pmatrix} \sum_{a,b} p_a (b m_b m'_b M_q) (N_q a m_a m'_a) \quad (31)$$

En la Ec. (31),  $p_a$  denota la probabilidad relativa de los estados  $|a\rangle$  en la muestra.

La aplicación del modelo estocástico requiere la diagonalización de la matriz de Blume de rango  $(2I+1)^2 N$ , donde  $I$  es el espín nuclear y  $N$  es el número de estados estocásticos. El espín para las sondas de nuestro interés,  $^{181}\text{Ta}$  o  $^{111}\text{Cd}$  es  $I=5/2$ . Luego, la evaluación del factor perturbación en el formalismo exacto de Blume es un proceso muy complicado para la mayoría de los casos, aún considerando pocos estados estocásticos. Debido a estas dificultades prácticas, varias aproximaciones han sido analizadas para poder estudiar las perturbaciones dinámicas.

Winkler y Gerdau<sup>8</sup> mostraron que los cambios rápidos y al azar de la orientación del gradiente de campo eléctrico pero no de su magnitud, pueden ser descrito, en el límite asintótico, por el parámetro de relajación de espín  $\lambda_k$  de Abragam y Pound:<sup>6</sup>

$$G_{kk}(t) = \tilde{G}_{kk}(t) e^{-\lambda_k t} \quad (32)$$

donde el factor  $\tilde{G}_{kk}(t)$  es el factor de perturbación correspondiente a la interacción promediada en el tiempo. El parámetro de relajación quedará expresado en función de la probabilidad de salto  $w$  entre los  $N$  estados estocásticos posibles y de la frecuencia cuadrupolar fluctuante  $\omega_Q^f$

$$\lambda_k = \frac{3}{5} \frac{1}{Nw} \left( \frac{\omega_Q^f}{2\pi} \right)^2 k(k+1) [4I(I+1) - k(k+1) - 1] \quad (33)$$

En el otro extremo, en el caso de fluctuaciones lentas, según Marshall y Meares<sup>9</sup> el factor de perturbación tiene la misma forma que en la Ec. (32). En este caso  $\tilde{G}_{kk}(t)$  es el factor de perturbación estática y el parámetro de relajación es proporcional a la probabilidad de salto.

$$\lambda_k = (N - 1)w \quad (34)$$

Baudry y Boyer<sup>10</sup> establecieron que la descripción por un parámetro de relajación como el de la Ec. (32) para fluctuaciones rápidas y lentas no sólo es válido en estos límites, sino que puede ser usado en el análisis de procesos estocásticos como una buena aproximación para un gran rango de frecuencias de salto.

Evenson et al.<sup>11</sup> desarrollan una aproximación analítica del factor de perturbación para fluctuaciones lentas y rápidas en una situación que ellos denominan XYZ+Z, donde la sonda PAC está sometida un GCE estático y otro fluctuante ambos axialmente simétricos. En este modelo el eje de simetría de la componente fluctuante cambia al azar entre las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de un sistema coordinado, mientras que la componente estática permanece en la dirección  $z$ .

#### 2.4.3 Aproximación para el caso de fluctuaciones de GCE distribuido.

En las aproximaciones anteriores sólo se han considerado procesos isotrópicos, en los cuáles el gradiente de campo eléctrico cambia en dirección pero no en magnitud. Existen sin embargo numerosos procesos estocásticos los cuáles son anisotrópicos en el sentido que la magnitud de la interacción cambia con la orientación entre diferentes estados. El movimiento de defectos en sólidos provee un ejemplo típico. Una dada cantidad de defectos próximos a la sonda conduce a una gran variedad de configuraciones y consecuentemente a una gran distribución de los valores del GCE. Las propiedades dinámicas de esta distribución del gradiente cambian continuamente con la frecuencia de salto del defecto, desde una configuración estática para fluctuaciones lentas hasta una fluctuación rápida.

Con el fin de representar estas situaciones Forker et al.<sup>12</sup> desarrollaron una aproximación en la cuál en cada estado el gradiente tiene no sólo dirección diferente sino una magnitud diferente de tal forma que en el límite estático el conjunto representa una distribución finita de gradientes.

En esta aproximación el GCE de diferentes configuraciones de defectos puede diferir en sus tres componentes principales  $V_{ii}$  ( $i=x,y,z$ ) y también sus orientaciones con

respecto a un sistema de coordenadas externo  $(x',y',z')$ . Luego, para describir el caso más general se debería considerar distribuciones independientes de la máxima componente  $V_{zz}$  del GCE, del parámetro de asimetría  $\eta$  y de los ángulos de Euler  $(\alpha,\beta,\gamma)$  que describen las orientaciones relativas de los sistemas coordenados  $(x,y,z)$  y  $(x',y',z')$ . La primera restricción introducida en esta aproximación, a fin de reducir el número de parámetros libres, es la de permitir que sólo  $V_{zz}$  varíe entre diferentes estados, pero no así el parámetro de asimetría.

Las máximas componentes  $V_{zz}^a$  de los GCE en diferentes estados estocásticos  $|a\rangle$  se distribuyen de acuerdo a una distribución gaussiana. El interrogante de cuántos estados se requieren para una aproximación razonable a una distribución continua, se decide comparando los factores de perturbación promediados en el límite estático para una distribución continua y una discreta de la máxima componente del gradiente

Para un número finito de estados  $|a\rangle$  con diferentes frecuencias cuadrupolares  $\omega_{Qa}$  el factor de perturbación está dada por la suma

$$G_{kk}(t) = \sum_{a=1}^N P(\omega_{Qa}) G_{kk}(t; \omega_{Qa}) \Delta\omega_{Qa} \quad (35)$$

donde el intervalo  $\Delta\omega_{Qa}$  se elige de tal forma que el área cubierta por la distribución  $P(\omega_{Qa})$  se divide en  $N$  partes iguales, lo que reduce la Ec. (35) a:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N G_{kk}(t; \omega_{Qa}) \quad (36)$$

Forker et al.<sup>12</sup> muestran que para el caso  $N=10$  las diferencias entre los factores de perturbación continuos y discretos están dentro del error estadístico de la medida. Esta aproximación es llamada el *modelo de los diez estados*.

La interacción cuadrupolar de un conjunto de estados estocásticos puede separarse en una componente estática y una dinámica. La componente estática con frecuencia  $\omega_Q^s$  y parámetro de asimetría  $\eta^s$  estará determinada por el Hamiltoniano promedio del conjunto:

$$\langle \hat{V} \rangle = \sum_a p_a \hat{V}_a \quad (37)$$

y la componente fluctuante con frecuencia  $\omega_Q^f$  y parámetro de asimetría  $\eta^f$  determinada por el hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{V}_a^f &= \hat{V}_a - \langle \hat{V} \rangle \\ \omega_Q^f &= \sum_a p_a \omega_{Qa}^f \\ \eta^f &= \sum_a p_a \eta_a^f \end{aligned} \quad (38)$$

El rango de validez de esta aproximación y la forma del factor de perturbación  $\tilde{G}_{kk}(t)$  (Ec. 32) depende de la magnitud relativa de la probabilidad de salto  $w$  y de las componentes dinámicas y estáticas de la interacción cuadrupolar.

El límite de fluctuaciones lentas ( $w \rightarrow 0$ ) corresponde a un GCE estático y distribuido, el factor de perturbación  $\tilde{G}_{kk}(t)$  será el dado por la Ec. (21) siempre que la componente estática del GCE ( $\omega_Q^s$ ) sea pequeña comparada con la componente dinámica ( $\omega_Q^f$ ) y el tiempo de correlación sea mayor que la vida media del estado intermedio ( $\tau_c > \tau_N$ ). En este caso el parámetro de relajación es proporcional a la razón de salto  $w$ .<sup>9</sup>

$$\lambda_k = \alpha'(N-1)w$$

En el caso de fluctuaciones lentas el parámetro de relajación se incrementa con el incremento de la razón de salto. Si consideramos que la razón de salto se comporta según un proceso tipo Arrhenius, de tal forma que  $w = w_0 \exp(-E_a/kT)$ , entonces  $\ln \lambda_k \propto -E_a/kT$  siempre que  $\omega_Q^s < \omega_Q^f$ . Sin embargo cuando la componente estática comienza a ser del orden de la componente dinámica, el valor obtenido es una cota inferior de la energía de activación.<sup>13</sup>

En el límite asintótico de fluctuaciones rápidas ( $w \rightarrow \infty$ ) el núcleo sonda experimenta el promedio temporal de la interacción con parámetros  $\omega_Q^s$  y  $\eta^s$  y el factor de perturbación (Ec. 32) está dado por una única frecuencia no distribuida:

$$\tilde{G}_{kk}(t) \approx \sum \sigma_{2n} \cos(\omega_n t) \quad (39)$$

El parámetro de relajación  $\lambda_k$  es proporcional al parámetro de relajación dado por Abragam y Pound  $\lambda_k = \alpha \lambda_k^{AP}$  con  $\alpha \leq 1$ . En un régimen de fluctuaciones rápidas con  $\omega_Q \neq 0$  se obtiene un espectro PAC estático y con amplitudes exponencialmente decrecientes. El factor de amortiguamiento decrece con la razón del incremento de salto. Según Forker,<sup>13</sup> la constante  $\alpha$  depende de los detalles del modelo usado para la simulación, por lo que el análisis de un proceso dinámico rápido no provee valores absolutos de la cantidad  $\frac{(\omega_Q^f)^2}{Nw} = \frac{(\omega_Q^f)^2}{\tau_c}$ . Sin embargo la aproximación mantiene la linealidad entre el parámetro de relajación y la inversa de la razón de salto  $\lambda_k \propto 1/w$ . Si consideramos un proceso tipo Arrhenius, entonces  $\ln \lambda_k \propto E_a/kT$ , y de esta forma, evaluando la dependencia con la temperatura del parámetro de relajación podríamos obtener la energía de activación del proceso involucrado.

En el caso que la frecuencia promedio sea nula, entonces  $\tilde{G}_{kk}(t) = 1$ , y el factor de perturbación será una relajación pura dada por el modelo de Abragam y Pound  $\lambda_k = \lambda_k^{AP}$ .<sup>13,8</sup> Una interacción fluctuante de frecuencia  $\omega_Q^f$  con razón de salto  $w$  entre  $N$  estados estocásticos estará dada por la Ec. (33).

## Referencias

- <sup>1</sup> H. Frauenfelder y R. M. Steffen, en *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, Vol. 2 (North-Holland Amsterdam) ed. K. Siegbahn, 1968.
- <sup>2</sup> T. Butz, *Hyp. Int.* **52**, 189 (1989) y Erratum en *Hyp. Int.* **73** 387 (1992).
- <sup>3</sup> L.A.Mendoza-Zéliz, A. G. Bibiloni, M. C. Caracoche, A. R. López García, J. A. Martínez, R. C. Mercader y A. F. Pasquevich, *Hyp. Int.* **3**, 315 (1977).
- <sup>4</sup> L.A.Mendoza-Zéliz, Tesis Doctoral
- <sup>5</sup> A. Ayala, Tesis Doctoral, UNLP, 1995
- <sup>6</sup> A. Abragam y R. V. Pound, *Phys. Rev* **92**, 577 (1953).
- <sup>7</sup> M. Blume, *Phys. Rev.* **174**, 351 (1968).
- <sup>8</sup> H. Winkler y E. Gerdau, *Z. Phys.* **262**, 363 (1973).
- <sup>9</sup> A. G. Marshall y C. F. Meares, *J. Chem. Phys.* **56**, 1226 (1972).

---

<sup>10</sup> A. Baudry y P. Boyer, *Hyp. Int.* **25**, 803 (1987).

<sup>11</sup> W. E. Evenson, J. A. Gardner, R. Wrang, H. T. Su y A. G. McKale, *Hyp. Interactions* **62**, 283 (1990).

<sup>12</sup> M. Forker, W. Herz y D. Simon, *Nuclear Instruments & Method in Phys. Research A* **337**, 534 (1994).

<sup>13</sup> M. Forker, W. Herz, D. Simon y S. C. Bedi, *Phys. Rev. B* **51**, 15994 (1995).

## Capítulo III: Técnica Experimental

### 3.1 Introducción

Un espectrómetro PAC consiste en un arreglo de dos detectores de rayos  $\gamma$ , uno de los cuales es móvil, y la electrónica asociada para la detección. La detección de dos rayos  $\gamma$  para una posición específica de los detectores correspondiente a un ángulo  $\theta$  dado, representa un evento función de correlación  $W(\theta, t)$ . El equipo experimental mide la distribución temporal que corresponde a la radiación emitida a  $180^\circ$  y a  $90^\circ$ . La razón de las amplitudes de la distribución temporal a  $90^\circ$  y a  $180^\circ$  refleja el grado de anisotropía de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ .

Cuando la correlación no está perturbada la forma de la distribución temporal muestra un decaimiento exponencial puro, la cuál indica el decaimiento radiactivo del estado nuclear intermedio. Cuando la correlación está perturbada por la presencia de un campo extranuclear estático, la forma de la distribución temporal esta modulada. Las modulaciones a  $180^\circ$  y a  $90^\circ$  están fuera de fase. Reducciones numéricas de estas distribuciones quitan los efectos del decaimiento exponencial y proveen la cantidad experimental fundamental llamada “función de perturbación” que muestra los orígenes de las modulaciones.

El análisis del factor de perturbación provee parámetros que caracterizan las interacciones hiperfinas.

### 3.2 Dispositivo experimental

En la detección intervienen dos detectores de centelleo de CsF ( $D_1$  y  $D_2$ ) acoplados ópticamente a sendos fotomultiplicadores RCA 8850. El detector  $D_1$  es fijo, mientras  $D_2$  está montado sobre un brazo móvil y toma posiciones a  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  y  $270^\circ$  con respecto a  $D_1$ . (ver Fig. 1)

De la radiación que incide sobre los detectores sólo nos interesa la correspondiente a  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ . Para la discriminación de energías se utiliza la electrónica tradicional para la detección  $\gamma$ . Los pulsos provenientes de cada uno de los fotomultiplicadores pasan por un preamplificador (PRE) y un amplificador (AMP) conformador. Del espectro de radiaciones incidente sólo seleccionamos aquellos con energías  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ . Estas energías se discriminan mediante ventanas de energías (SCA). La ventana correspondiente a  $D_1$  es calibrada para emitir un pulso lógico cuando llega un pulso correspondiente a la energía  $\gamma_1$ , de igual forma ocurre con  $D_2$  y  $\gamma_2$ . Un circuito de coincidencias (CO) emite un pulso lógico cuando detecta "simultáneamente" pulsos provenientes de  $D_1$  y  $D_2$ . Ésta es la llamada rama lenta.

Por otra parte, del ánodo del fotomultiplicador sale un pulso el cuál guarda información sobre el instante en que un rayo  $\gamma$  llega al detector. Estos pulsos llegan cada uno a un Discriminador de Fracción Constante (CFD). EL CFD determina la llegada de un pulso a través de su crecimiento y genera un pulso lógico. Los pulsos provenientes de  $D_1$  (start) y  $D_2$  (stop) llegan a un convertidor de tiempo en amplitud (TAC) que produce un pulso de amplitud proporcional a la diferencia de tiempo entre los pulso que llegan al *start* y al *stop*. Por último, entre el DFC y el TAC agregamos un retardo (RET) para evitar que una coincidencia real de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  dé un pulso de amplitud cero, ya que en esta región pueden encontrarse pérdidas de linealidad o ruido en la electrónica involucrada.

A 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 conversor analógico digital (ADC) e incrementa el valor del contador asociado a esa amplitud.

Mediante el reemplazo de los CFD por discriminadores de fracción constante con ventanas (WFCD), que selecciona los pulsos correspondientes a cada uno de los  $\gamma$ , es

posible la eliminación de la rama lenta y de esta forma aumentar la eficiencia en la toma de datos del equipo.

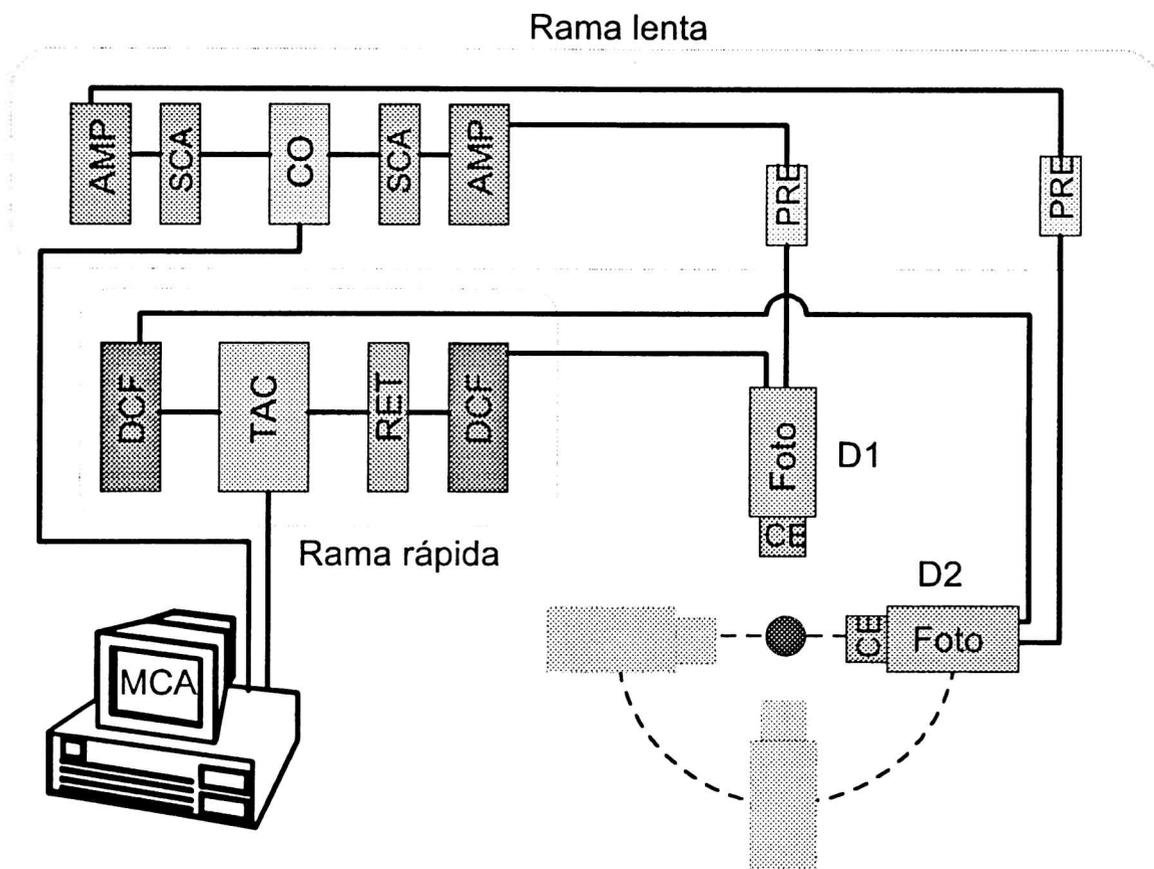


Figura 1: Dispositivo experimental

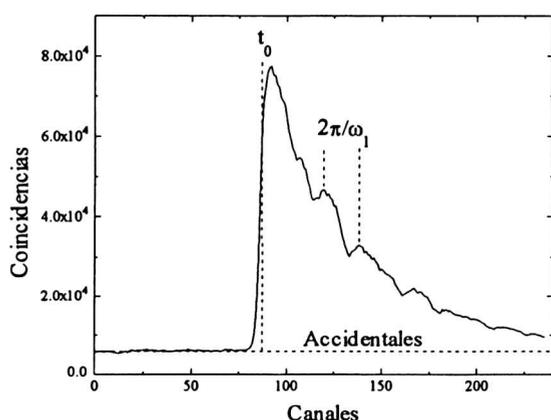
### 3.3 Sobre el espectro de coincidencias

El espectro obtenido está relacionado con la función de correlación de la siguiente forma:

$$C(\theta, t) = AP_1\Omega_1\varepsilon_1P_2\Omega_2\varepsilon_2\varepsilon_cW^{\text{exp}}(\theta, t) + C_a \quad (1)$$

donde  $A$  es la actividad de la nuestra radiactiva;  $P_1$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_1$  por cada desintegración del padre radiactivo del núcleo sonda,  $P_2$  es la probabilidad de emitir  $\gamma_2$  cuando ya ha sido emitido  $\gamma_1$ ;  $\Omega_i$  son los ángulos sólidos subtendidos por cada detector;  $\epsilon_{1,2}$  son las eficiencias de los cristales para la detección de los  $\gamma_{1,2}$  y  $\epsilon_c$  en la eficiencia en la detección de las coincidencias;  $C_a$  son las coincidencias accidentales, o sea, aquellas coincidencias producidas por radiaciones provenientes de distintos núcleos.

En la Fig. 2 se muestra un espectro de coincidencias. Las coincidencias a la izquierda del máximo son llamadas accidentales y corresponden a aquellas coincidencias donde  $\gamma_2$  es detectada antes que  $\gamma_1$ .



**Figura 2:** Espectro de coincidencias

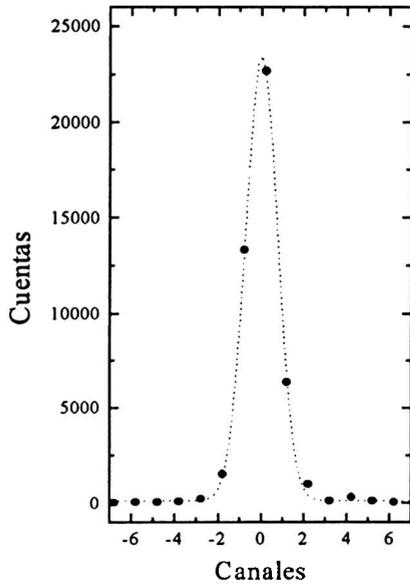
Debido a la electrónica del equipo experimental y a los procesos estadísticos propios de la detección, procesos simultáneos son observados con una distribución temporal. Esta distribución temporal es llamada la función respuesta  $r(t-t')$  del equipo, y su ancho a mitad de altura ( $2\tau_R$ ) es la resolución. Para determinar la función respuesta se mide el espectro de las coincidencias a  $180^\circ$  de la sonda  $^{22}\text{Na}$ . Este núcleo emite positrones

que se aniquilan produciendo dos rayos  $\gamma$  de 511 keV cada uno que se emiten a  $180^\circ$ . Siendo que estas radiaciones simultáneas, se detectan distribuidos temporalmente. En la Fig. 3 se observa el gráfico de una función respuesta.

La función de correlación (Ec. 5-II) se convoluciona con la función respuesta para obtener la función de correlación experimental:

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = \frac{\int_0^{\infty} r(t-t')e^{t'\tau}W(\theta, t)dt'}{\int_0^{\infty} r(t-t')e^{t'\tau}dt'} = 1 + A_{22}^{\text{exp}}G_{22}^{\text{exp}}(t)P_2(\cos\theta) \quad (2)$$

donde  $A_{22}^{\text{exp}}$  es la anisotropía experimental esperada de tiempo a  $t=0$ , y el valor experimental es menor que el valor teórico debido al ángulo sólido subtendido por los detectores y al tamaño finito de la muestra.



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

siendo  $A_{22}^{\text{exp}}$  la anisotropía experimental de tiempo cero,  $G_{22}^i(t)$  es el factor de perturbación del  $i$ -ésimo sitio y está dada por la Ec. 21-II, y  $f_i$  es la fracción de población en dichos sitios. Los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$ ,  $\eta$  y  $\delta$  son obtenidos por un ajuste por cuadrados mínimos no lineales

De las expresiones (1) y (2) vemos que midiendo las coincidencias a  $90^\circ$  y a  $180^\circ$  podemos independizarnos de todas las constantes de la Ec. (1) si construimos la llamada *relación de asimetría* o *espectro PAC* de la siguiente forma:

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

Así llegamos a la expresión utilizada para el análisis de datos:

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

### 3.4 Obtención de datos y tratamiento de resultados en un experimento PAC

Describiremos parte del estudio PAC realizado en la perovskita  $\text{CaHfO}_3^1$  para ejemplificar la obtención y tratamiento de resultados experimentales y el análisis de los mismos para extraer los parámetros que caracterizan la interacción hiperfina en el sitio de la sonda.

En la Fig. 4 podemos ver un espectro PAC característico. Los resultados del ajuste muestran que la sonda ocupa dos sitios con poblaciones  $f_1$  y  $f_2$ . Cada interacción está representada en la figura por línea de puntos y las frecuencias se observan claramente en la transformada de Fourier de los datos experimentales

El  $\text{CaHfO}_3$  se midió en función de la temperatura desde temperatura ambiente (TA) hasta 1323 K. Luego de la medida a 1323 K, se realizó una última medida a temperatura ambiente. Los parámetros hiperfinos que caracterizan cada sitio en la primera y en la última medida a TA se detallan en la tabla 1.

primera medida	$f_1=93_2\%$	$\omega_{Q1}=38.1_2$ (Mrad/s)	$\eta_1=0.64_1$	$\delta_1=0.02_1$
a TA	$f_2=7_1\%$	$\omega_{Q2}=187_2$ (Mrad/s)	$\eta_2=0.82_3$	$\delta_2=0$
última medida				
a TA	$f_1=100\%$	$\omega_{Q1}=38.2_1$ (Mrad/s)	$\eta_1=0.69_1$	$\delta_1=0.04_1$

Tabla 1: Parámetros hiperfinos del  $\text{CaHfO}_3$  correspondientes a dos medidas a TA.

En la primera medida a temperatura ambiente (Fig. 4(a)) puede observarse que el valor de anisotropía de tiempo cero es mucho menor que el valor experimental esperado. Para tener en cuenta este efecto, consideramos la siguiente función

$$R(t) = A'_{22} (f'_1 G_{22}^1(t) + f'_2 G_{22}^2(t)) \quad (3)$$

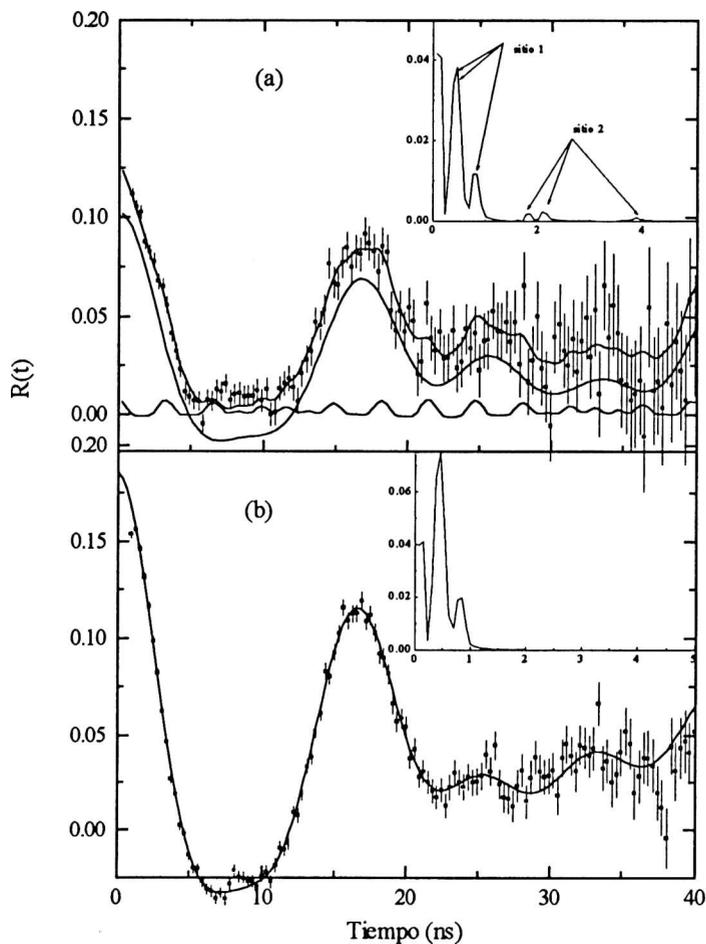
donde los parámetros primados son los obtenidos por el ajuste, definimos:

$$A'_{22} = A_{22}^{\text{exp}}(1 - f_3), \quad f_1 = (1 - f_3)f'_1 \quad \text{y} \quad f_2 = (1 - f_3)f'_2 \quad (4)$$

y consideramos a  $A_{22}^{\text{exp}}$  como la máxima anisotropía experimental de tiempo cero obtenida para este compuesto. La suma de las poblaciones relativas debe ser igual a la unidad:

$$f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (5)$$

De esta forma, de los valores experimentales obtenidos con  $A'_{22}=0.1107$  encontramos que las poblaciones son  $f_1=52\%$ ,  $f_2=4\%$  y  $f_3=44\%$ . En la última medida a temperatura ambiente, toda la interacción se debe a la presencia de un único sitio.



**Figura 4:** Dos espectros PAC del  $\text{CaHfO}_3$  a temperatura ambiente. Dentro de cada gráfica está incluida la transformada de Fourier de los datos experimentales.

En la Fig. 4(a) se observa que en la transformada de Fourier del sitio 1 sólo hay dos picos bien separados. Esto se debe a que este sitio tiene una relativa baja frecuencia y un alto parámetro de asimetría. Si evaluamos las Ec. 16-II y 17-II con los parámetros

hiperfinos del correspondiente sitio encontramos que las frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  son próximas entre si, lo que hace que en la transformada de Fourier no puedan observarse separadamente. El segundo sitio tiene parámetro de asimetría mucho mayor, pero debido a que este sitio está caracterizado con una frecuencia cuadrupolar alta es posible resolverlas separadamente.

### 3.5 Las sondas PAC: $^{181}\text{Ta}$ - $^{111}\text{Cd}$

Las sondas comúnmente utilizadas en un experimento PAC son el  $^{181}\text{Ta}$  y el  $^{111}\text{Cd}$ . La elección de trabajar con una u otra sonda siempre depende del sistema a estudiar. Por ejemplo en el caso del sistema  $\text{AHfO}_3$ , la sonda  $^{181}\text{Ta}$  que se produce por el decaimiento del  $^{181}\text{Hf}$ , se obtiene a partir de un elemento nativo del compuesto, por lo que resulta natural el estudio por medio de esta sonda. Sin embargo la utilización de la sonda  $^{111}\text{Cd}$  es de interés para el estudio y comparación de cómo cada sonda afecta el entorno de un sitio dado, ya que sea una u otra la sonda utilizada siempre introducimos una impureza en nuestros sistemas.

Ambos radioisótopos cumplen con los requisitos para ser una buena sonda PAC (ver tabla 2): 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, energías de los rayos  $\gamma$  no muy bajas para evitar la absorción y un momento cuadrupolar grande.

Isótopo padre	$T_{1/2}$	"decay"	Isótopo hijo	$\gamma_1$ - $\gamma_2$ [keV]	I	Q [barns]	$T_{1/2}$ [ns]	$A_{22}$ [%]	$A_{44}$ [%]
$^{181}\text{Hf}$	42.4 d	$\beta^-$	$^{181}\text{Ta}$	133-482	5/2	2.41	10.8	-28.9	7.4
$^{111}\text{In}$	3.6 d	EC	$^{111}\text{Cd}$	171-245	5/2	0.83	84.1	-18	0.2

Tabla 2: características nucleares de los isótopos  $^{181}\text{Hf}$  y  $^{111}\text{In}$ . Las referencias de los valores de anisotropía de  $^{111}\text{In}$  pueden verse en Butz y Lerf<sup>2</sup> y Segeth<sup>3</sup>



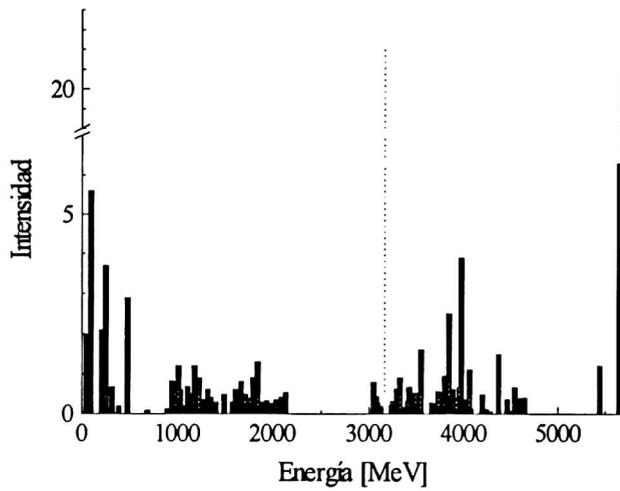


Figura 6: Intensidad de la radiación gama emitida por el  $^{181}\text{Hf}$ . La línea de puntos corresponde al promedio pesado de las energías.

En cuanto a la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , la cascada utilizada es la de 171-245 keV que se produce en la desexcitación del  $^{111}\text{Cd}$  cuando éste se genera a partir del decaimiento por captura electrónica (CE) del  $^{111}\text{In}$ . En la figuraxx (lederer) se detalla la cascada de decaimiento de esta sonda.

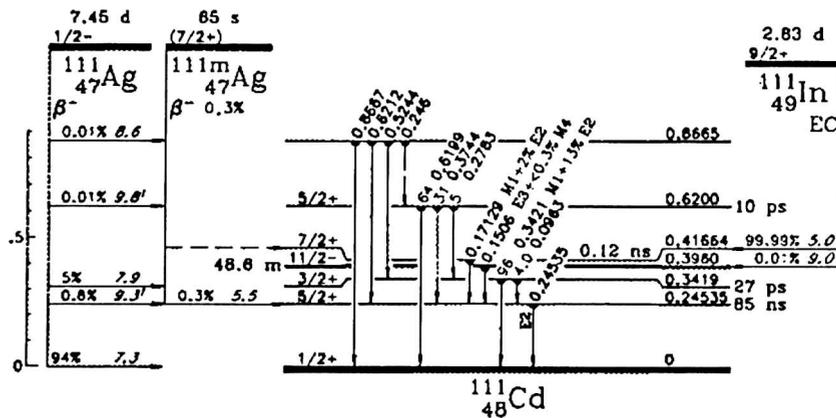


Figura 7: Decaimiento radiactivo de la sonda  $^{111}\text{In}$

La introducción del  $^{111}\text{In}$  se realizó por implantación iónica mediante aceleradores lineales con energías del orden de los 500 keV. Tanto la implantación como las medidas experimentales se realizaron en II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen (ZPI) (Göttingen, Alemania).

La implantación ha mostrado ser el método más efectivo para la incorporación de la sonda en un óxido ya preparado, una vez que el daño por radiación ha sido removido mediante tratamientos térmicos adecuados, dejando un gran porcentaje de las sondas en sitios libres de defectos estructurales.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup> -"Defects in  $\text{CaHfO}_3$  produced by thermal neutrons irradiation", P. de la Presa y A. López García, *Radiation Effects and Defects in Solids* **140**, 141 (1997).
  - <sup>2</sup> T. Butz y A. Lerf, *Phys. Lett.* **A97**, 217 (1983).
  - <sup>3</sup> W. Segeth, *Tesis Doctoral*, Rijksuniversiteit Groningen, Países Bajos, 1987.
  - <sup>4</sup> C. M. Lederer y V. D. Shirley, *Table of isotopes*, 7th Ed., J. Wiley and Sons Inc. (1978).
  - <sup>5</sup> R. B. Firestone, *Nuclear Data Sheets* **43**, 289 (1984).

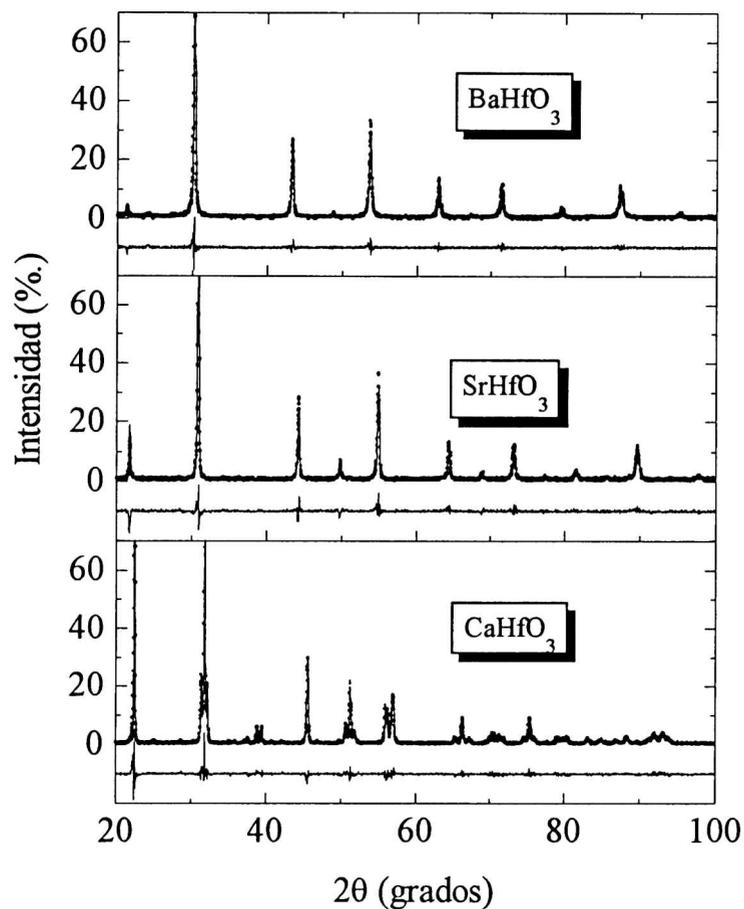
## Capítulo IV: Síntesis y caracterización

### 4.1 Síntesis

Los compuestos  $AHfO_3$  se prepararon por el método clásico de reacción de estado sólido. Se mezclaron cantidades estequiométricas de  $HfO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$  y  $BaCO_3$  ( $HfO_2$ : Aldrich, 99.98%;  $SrCO_3$ : Johnson Matthey, 99.99%;  $CaCO_3$ : Johnson Matthey, 99.99%,  $BaCO_3$ : Johnson Matthey, 99.99%). Las mezclas de los reactivos fueron molidas en mortero de ágata y, dependiendo del compuesto, calcinadas a distintas temperaturas. Para el compuesto  $BaHfO_3$ , la temperatura de síntesis fue de 1373 K durante 48 h con moliendas intermedias cada 12 h. Para los compuestos  $SrHfO_3$  y el  $CaHfO_3$ , la temperatura de síntesis fue de 1273 K durante 60 h para ambos y también se realizaron moliendas intermedias cada 12 h.

### 4.2 Caracterización por Rayos X

Después de cada síntesis los compuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X, utilizando un generador de rayos X Potencial Constante PW 1729. Los difractogramas se midieron entre  $5^\circ$  y  $125^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y una exposición de 0.40 s por paso. Los espectros de caracterización pueden verse en la Fig. 1. Las constantes de red se refinaron por el Método Rietveld utilizando el programa DBWS9411,<sup>1</sup> de esta forma se verificó que los parámetros de celda obtenidos eran coincidentes con los reportados en la literatura. Cabe señalar que el espectro de caracterización del compuesto  $SrHfO_3$  dio como resultado una celda cúbica con parámetros de red coincidentes con los determinados por Hoffman.<sup>2</sup>



**Figura 1:** Espectro de caracterización por rayos X para los compuestos AHfO<sub>3</sub>

### 4.3 Determinación de los parámetros estructurales

Como ya hemos mencionado, no existe acuerdo sobre la estructura del compuesto SrHfO<sub>3</sub>, ya que Hoffman<sup>2</sup> le asigna una simetría cúbica mientras que otros autores reportan una estructura ortorrómbica.<sup>3</sup> Por otro lado, tanto para el CaHfO<sub>3</sub> como para el BaHfO<sub>3</sub>, los parámetros de celda de las estructuras ortorrómbica<sup>4</sup> y cúbica,<sup>5</sup> respectivamente, ya han sido reportados, pero no existen datos sobre los parámetros

estructurales (posiciones atómicas y factores de temperatura). Por esta razón se decidió hacer un estudio de los parámetros estructurales de estos compuestos.

Dada la dificultad que los mismos presentan para la formación de monocristales, el trabajo se realizó en muestras en polvo, preparadas de igual forma que las muestras utilizadas para medir por PAC.

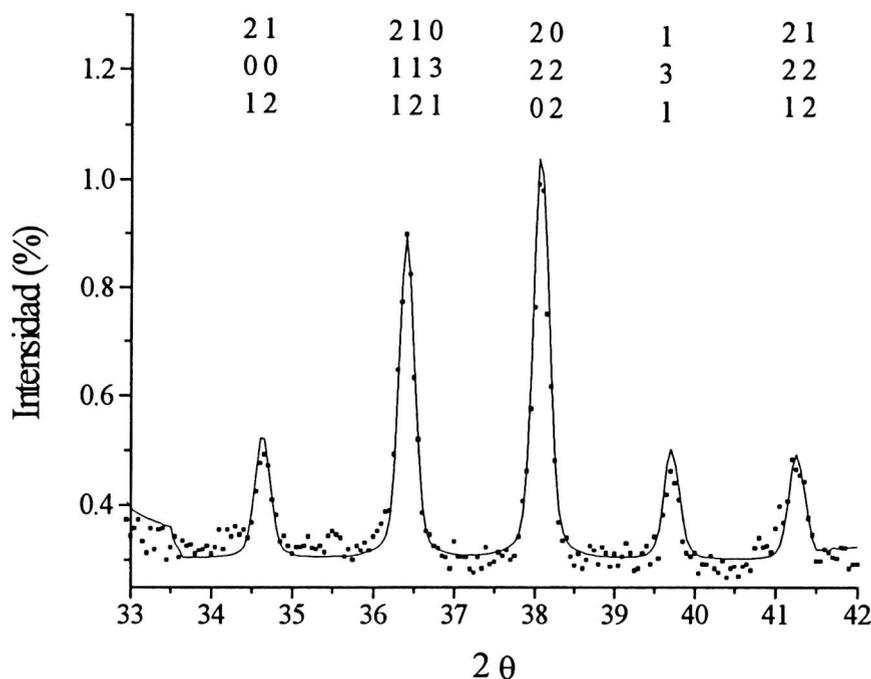
Los datos de difracción de rayos X se colectaron con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  en un equipo con fuente de ánodo rotatorio Rigaku-Denki, en un paso de  $0.02^\circ$  y 5 s por paso en un rango  $2\theta$  entre  $20^\circ$  y  $120^\circ$ . Los parámetros estructurales se refinaron por el método Rietveld utilizando el programa **DBWS9411**<sup>1</sup> y **GSAS**<sup>6</sup>. Las posiciones atómicas de los oxígenos fueron limitadas de tal forma de mantener las distancias interatómicas en valores razonables. Al final de cada refinamiento se obtuvieron los respectivos mapas de Fourier diferencia que confirmaron la exactitud de las posiciones atómicas.

Dicho trabajo fue desarrollado por el Grupo de Cristalografía del Instituto de Física de São Carlos, Universidad de São Paulo, São Carlos, Brasil.

En la difracción de un sistema con estructura cúbica, todas las reflexiones pertenecientes a la “estrella” del vector de red recíproco  $(h\ k\ l)$ , generado por el grupo  $O_h$ , para un ángulo de difracción. Cuando la simetría de la estructura disminuye, como en la estructura de perovskita, a otra que difiera levemente de la simetría cúbica ideal, dichas difracciones de Bragg dejan de ser equivalentes y la correspondiente línea del espectro se desdobra en varias componentes. En el patrón de difracción esto puede ser visto como una débil reflexión de superred causada por la inclinación de los octaedros de oxígenos o por el desplazamiento de los cationes.<sup>7,8</sup> En la Fig. 2 se muestra parte del patrón de difracción de rayo X de una muestra en polvo y las débiles reflexiones indican pequeñas desviaciones de la simetría cúbica ideal.

Para determinar las coordenadas atómicas del compuesto  $\text{SrHfO}_3$  se partió del compuesto isomórfico  $\text{SrRuO}_3$ .<sup>9,10</sup> El grupo espacial  $Pnma$  se utilizó como modelo inicial para el refinamiento Rietveld; las ausencias sistemáticas de este grupo espacial fueron consistente con aquellas observadas en nuestros datos. La forma de los picos se describieron por una función Pseudo-Voigt. Se refinaron los parámetros de celda, las

posiciones atómicas y los factores de temperatura isotrópicos para todos los átomos. Los parámetros estructurales se muestran en las tablas 1 y 2. El compuesto  $\text{SrHfO}_3$  adopta una estructura ortorrómbica del tipo de la estructura de perovskita  $\text{GdFeO}_3$  con octaedros de



**Figura 2:** Reflexiones originadas por la inclinación de los octaedros. Obsérvese que la intensidad de las mismas es menor que 1% de la intensidad máxima.

oxígenos inclinados.<sup>11</sup>

El refinamiento del compuesto  $\text{BaHfO}_3$  muestra una estructura de perovskita cúbica ideal con octaedros regulares y los ángulos Hf-O-Hf iguales a  $180^\circ$ .<sup>12</sup>

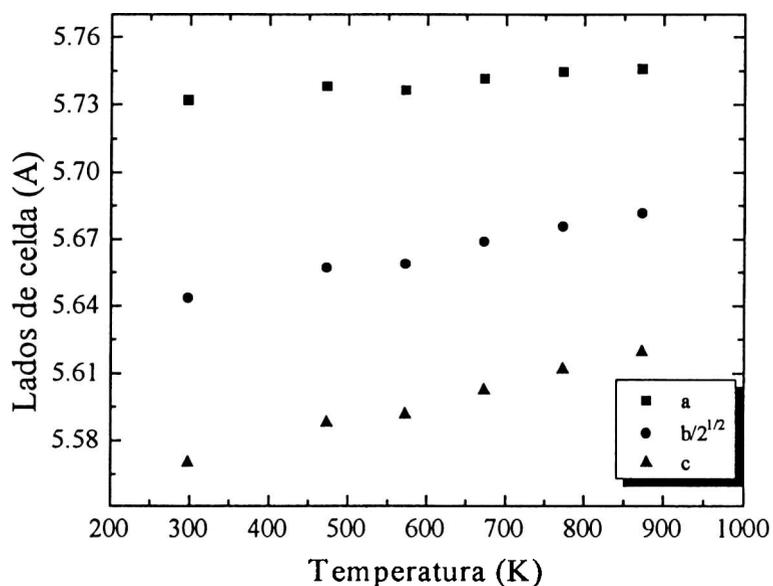
A diferencia de los otros dos compuestos, la estructura del compuesto  $\text{CaHfO}_3$  se analizó en función de la temperatura entre 300 y 873 K. A temperatura ambiente el compuesto  $\text{CaHfO}_3$  también presenta estructura ortorrómbica pero con octaedros aún más inclinados que en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$ . Los tamaños atómicos del sitio A son los causantes de la mayor inclinación de los octaedros y de la mayor distorsión en el entorno

de dicho sitio. Cuanto menor es el radio iónico mayor es la distorsión. Esta distorsión afecta principalmente a los ángulos Hf-O-Hf y a las distancias A-O (ver tabla 3), sin embargo los ángulos internos del octaedro  $[\text{HfO}_6]$  son cercanos a  $90^\circ$ .

En la fig. 3 se muestra la dependencia con la temperatura de los parámetros de red **a**, **b** y **c**.

	CaHfO <sub>3</sub>	SrHfO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>
Grupo Espacial	Pnma	Pnma	Pm-3m
a (Å)	5.7318 <sub>1</sub>	5.7870 <sub>8</sub>	4.1722 <sub>1</sub>
b (Å)	7.9807 <sub>1</sub>	8.177 <sub>1</sub>	-
c (Å)	5.5700 <sub>1</sub>	5.770 <sub>1</sub>	-
V (Å <sup>3</sup> )	254.8 <sub>1</sub>	273.04 <sub>1</sub>	72.63 <sub>1</sub>
Z	4	4	1

**Tabla1:** Parámetros de celda a temperatura ambiente



**Figura 3:** Dependencia de los parámetros de celda con la temperatura en el compuesto CaHfO<sub>3</sub>

	CaHfO <sub>3</sub>	SrHfO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>
A			
x	0.0493 <sub>7</sub>	0.0207 <sub>6</sub>	0.0
y	0.25	0.25	0.0
z	0.022 <sub>1</sub>	-0.0090 <sub>9</sub>	0.0
B(Å <sup>2</sup> )	0.30 <sub>9</sub>	0.45 <sub>2</sub>	0.67 <sub>2</sub>
Hf			
x	0.0	0.0	0.5
y	0.0	0.0	0.5
z	0.5	0.5	0.5
B(Å <sup>2</sup> )	0.12 <sub>2</sub>	0.208 <sub>9</sub>	0.24 <sub>2</sub>
O1			
x	0.182 <sub>2</sub>	0.30 <sub>1</sub>	0.0
y	0.490 <sub>2</sub>	0.030 <sub>7</sub>	0.5
z	0.188 <sub>2</sub>	0.70 <sub>1</sub>	0.5
B(Å <sup>2</sup> )	2.9 <sub>2</sub>	1.8 <sub>1</sub>	2.4 <sub>2</sub>
O2			
x	-0.027 <sub>3</sub>	0.496 <sub>5</sub>	-
y	0.25	0.25	-
z	0.520 <sub>3</sub>	0.060 <sub>8</sub>	-
B(Å <sup>2</sup> )	2.9 <sub>2</sub>	1.81 <sub>1</sub>	-
R-wp	19.05	5.84	9.86
R-p	13.57	4.16	5.95

**Tabla 2:** Resultados de los refinamientos Rietveld en los compuestos AHfO<sub>3</sub>

Las discrepancias entre el espectro de caracterización, el cuál dio como resultado una estructura cúbica, y el refinamiento de los parámetros estructurales del compuesto SrHfO<sub>3</sub> que determina finalmente que la estructura es ortorrómbica, se debe principalmente a que la distorsión ortorrómbica en este compuesto es pequeña y un

espectro de caracterización no puede resolver dicha distorsión. Este ha sido el motivo de las discrepancias observadas por las distintas técnicas.<sup>2,3</sup>

	CaHfO <sub>3</sub>	SrHfO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>
Hf-O1(1) (Å)	2.02847	2.07296	2.0861
Hf-O1(2) (Å)	2.10361	2.08818	--
Hf-O2 (Å)	2.00427	2.07715	--
O1(1)-Hf-O2 (°)	88.98933	90.27606	90
O1(2)-Hf-O2 (°)	91.01065	89.72395	--
O1-Hf-O1 (°)	180.0	180	--
O2-Hf-O2 (°)	180.0	180	--
Hf-O1-Hf (°)	150.424	154.228	180
Hf-O2-Hf (°)	169.248	160.685	--
A-O1 (Å)	2.3141	2.4722	2.9502
A-O2 (Å)	2.4591	2.6020	--

**Tabla 3:** Distancias interatómicas (en amstrong) y ángulos de ligadura (en grados) para los compuestos AHfO<sub>3</sub>

## Referencias

<sup>1</sup> R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, Guía de uso para el Programa DBWS9411 (1994).

<sup>2</sup> A. Hoffman, Z. Phys. Chem. **28**, 74 (1935).

<sup>3</sup> V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko y L. M. Lopato, Neorganicheskie Materialy, 24, 2027 (1988) y F. Jona y G. Shirane, *Ferroelectric Crystal, International Series of Monographs on Solid State Physics*, (Pergamon, Oxford, 1962) Chap. V.

<sup>4</sup> Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 22 (1985)

<sup>5</sup> Scholder, Rade y Schwartz, Z. Anorg. Allgem. Chem. 362, 149-68 (1968)

<sup>6</sup> A.C. Larson y R.B. Von Dreele (1993) "GSAS, Generalized Structure Analysis System". Document LAUR 86-748 (Los Alamos National Laboratory, Los Alamos).

---

<sup>7</sup> A. Ahtee, M.A. Ahtee, A.M. Glazer y A.W. Hewat. Acta. Cryst. B 32, 3243 (1976).

<sup>8</sup> A.M Glazer. Acta Cryst. B 28, 3384 (1972) y A.M Glazer. Acta Cryst. A 31, 756 (1975)

<sup>9</sup> C.W. Jones, P.D. Battle, R. Lightfoot y W.T.A. Harrison, Acta Cryst C 45, 365 (1989).

<sup>10</sup> S.L. Cuffini, J.A. Guevara, Y.P. Mascarenhas, P.de la Presa, A. Ayala y A. López García, (enviado a publicar a Phys. Rev. B)

<sup>11</sup> S.L. Cuffini, J.A. Guevara, Y.P. Mascarenhas, P.de la Presa, A. Ayala y A. López García , Acta Cryst. A 52, C-364 (1996) C-364.

<sup>12</sup> "*Crystal Structure and Hyperfine Parameters of Hafnates (AHfO<sub>3</sub>: A = Ca, Sr, Ba)*" S. L. Cuffini, J. A. Guevara, Y. P. Mascarenhas, P. de la Presa, A. Ayala y Alberto López García. En preparación.

## **Capítulo V: Resultados obtenidos por correlaciones angulares perturbadas en los compuestos AHfO<sub>3</sub>**

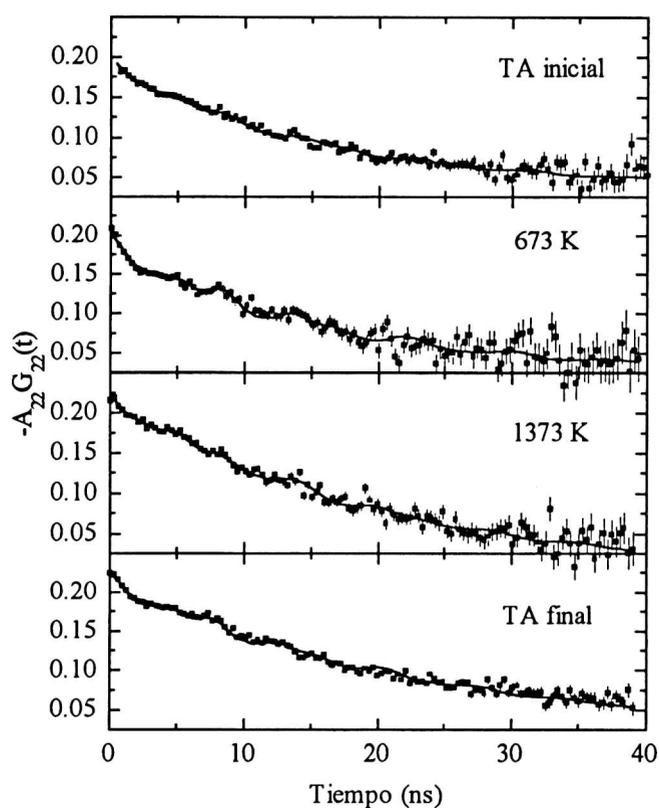
En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos por espectroscopía PAC en los compuestos AHfO<sub>3</sub>. El estudio de dichos compuestos se ha realizado mediante dos sonda: <sup>181</sup>Ta y <sup>111</sup>Cd. La sonda <sup>181</sup>Ta se obtiene por irradiación de las muestras con neutrones térmicos, mientras que el <sup>111</sup>Cd se obtiene por implantación con iones <sup>111</sup>In. Las medidas PAC utilizando la sonda <sup>111</sup>In se realizaron en colaboración con el grupo de II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen (ZPI) (Göttingen, Alemania). Los distintos rangos térmicos estudiados con cada sonda se deben a las distintas disponibilidades experimentales.

### **5.1 Medidas PAC realizadas con <sup>181</sup>Ta**

#### **5.1.1 BaHfO<sub>3</sub>**

En la Fig. 1 se observan las curvas de precesión de espín del compuestos BaHfO<sub>3</sub>. Las medidas con <sup>181</sup>Ta se realizaron a tubo sellado. Los espectros se midieron a 73, 293, 473, 673, 873, 1073, 1273 y 1373 K. Después de cada medida realizada a 1073, 1273 y 1373 K se tomó una medida a temperatura ambiente (TA).

El ajuste de estos espectros han dado como resultado tres interacciones, a las que denominaremos interacciones (1), (2) y (3). Las poblaciones de las tres interacciones se obtienen según lo hemos comentado en el Cap. III.

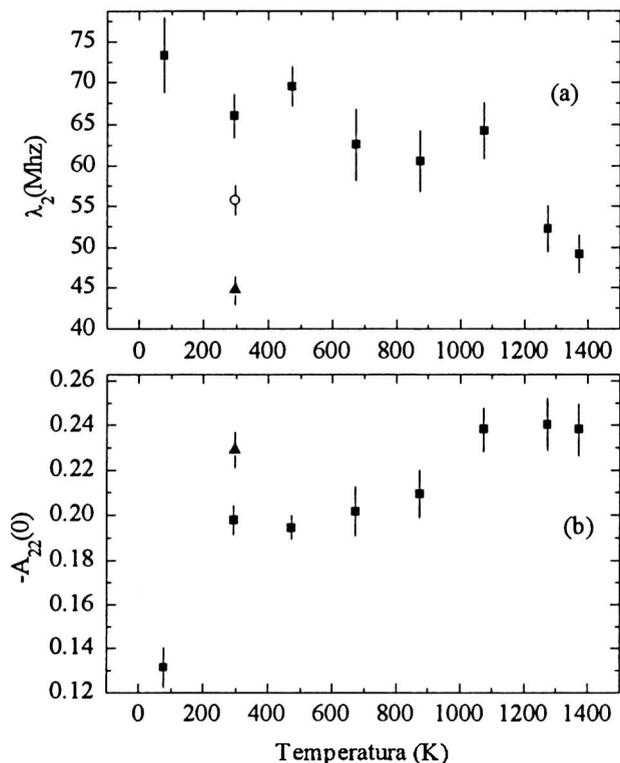


**Figura 1:** Curvas de precesión de espín nuclear del compuesto  $\text{BaHfO}_3$  medido con  $^{181}\text{Ta}$ .

Con una población promedio del 78%, la interacción (1) es producida por una relajación de espín nuclear del tipo de Abragam y Pound.<sup>1</sup> El comportamiento con la temperatura del parámetro de relajación es irreversible. Entre 77 K y 1073 K disminuye con la temperatura. Después de esta medida, una nueva medida a temperatura ambiente que el parámetro de relajación no cambia. En las medidas a 1273 K y 1373 K,  $\lambda_2$  sigue disminuyendo y en la última medida a temperatura ambiente el parámetro de relajación alcanza el valor  $\lambda_2=44_1\text{Mhz}$ .

En una medida adicional realizada a temperatura ambiente, después que la muestra fue calentada a 1323 K por 96 h, se observó que el parámetro de relajación no modificó su valor (ver Fig. 2a).

Los parámetros hiperfinos de la interacción (2) lo asociamos a Hf en  $\text{HfO}_2$ . Los parámetros hiperfinos y su dependencia con la temperatura se corresponden con aquellos medidos por Ayala et al.<sup>2</sup> La población de este sitio es sólo del 5%. Es común que cuando la preparación de la muestra se realiza por reacción de estado sólido, en el compuesto obtenido exista un excedente sin reaccionar de los reactivos iniciales.



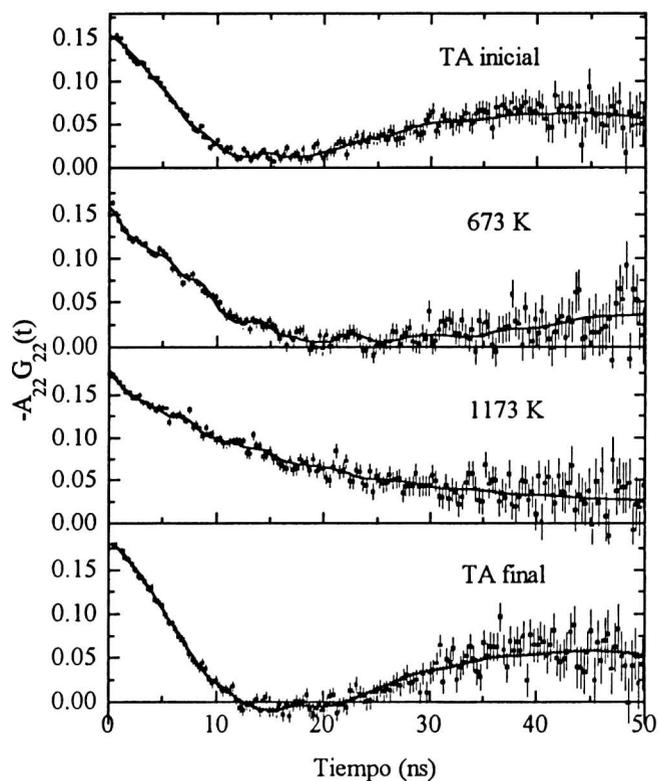
**Figura 2:** (a) Dependencia del parámetro de relajación con la temperatura. El círculo blanco representa la medida a TA después de medir a 1073 K y el triángulo representa la última medida a TA. (b) Dependencia de  $A_{22}(0)$  con la temperatura, el triángulo representa la última medida a TA.

La interacción (3) la asociamos con la anisotropía de tiempo cero. Como puede verse en la Fig. 2b, desde temperatura ambiente hasta  $\sim 900$  K,  $A_{22}(0)$  se mantiene aproximadamente constante para luego alcanzar el valor máximo esperado. Una última medida a temperatura ambiente indica que el proceso es irreversible. Todas las medidas,

excepto aquella obtenida a 73 K, fueron realizadas con la misma geometría de tal forma que el incremento de la anisotropía con la temperatura no puede ser atribuido a un problema en la geometría de los detectores.

### 5.1.2 SrHfO<sub>3</sub>

El SrHfO<sub>3</sub> fue medido desde temperatura ambiente hasta 1173 K con un paso de 100 K, y finalmente se realizó una última medida a temperatura ambiente. En la Fig. 3 se muestran los espectros PAC a distintas temperatura.



**Figura 3:** Espectro de correlaciones angulares perturbadas medidas en el compuesto SrHfO<sub>3</sub>.

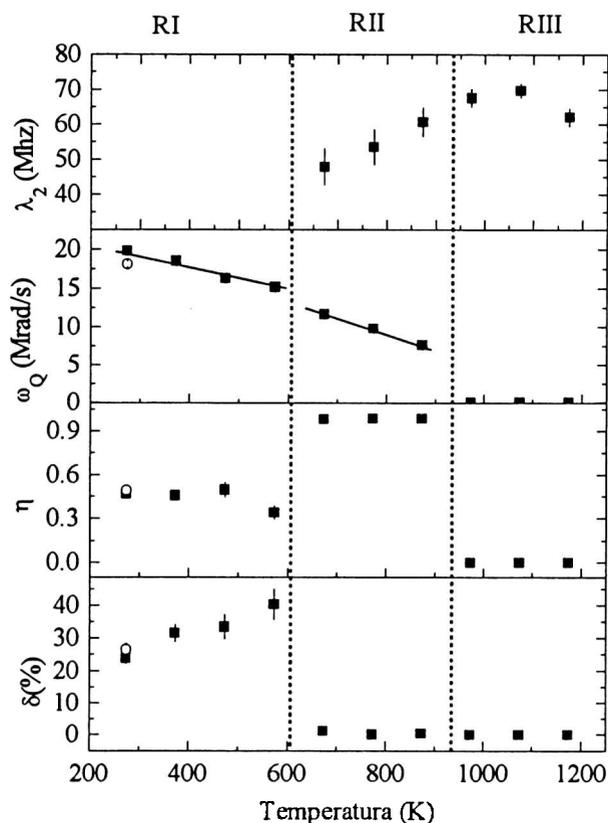
En este compuesto también se detectaron tres interacciones. El ajuste de los puntos experimentales se realizó utilizando la Ec. 32-II para gradientes de campo eléctrico distribuidos y fluctuantes,<sup>3</sup> utilizando distribuciones gaussianas y multiplicando el factor de perturbación estático por un factor de amortiguamiento del tipo exponencial decreciente simple.<sup>4</sup> Esta aproximación permite por un lado el análisis de los espectros PAC para todo el rango de temperaturas usando un único modelo, y por el otro explicar los diferentes regímenes: muy lento, lento y rápido.

A temperatura ambiente, y con una población del 70%, se determinó una frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q=19.8_2$  Mrad/s, un parámetro de asimetría  $\eta=0.46_2$  y una distribución gaussiana de ancho  $\delta=0.24_2$ .

En la Fig. 4 se muestra la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura y ha sido dividida en tres regiones. En la región I, que va desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 K, el mejor ajuste se obtuvo fijando el valor del parámetro de relajación a cero. La frecuencia cuadrupolar disminuye linealmente con la temperatura, el parámetro de asimetría permanece prácticamente constante y la distribución crece hasta alcanzar el valor  $\delta=0.40_5$  a 573 K.

En la región II, que abarca desde 600 K hasta 900 K, comienza a aparecer un efecto dinámico caracterizado por un parámetro de relajación  $\lambda_2= 48_6$  Mhz a 673 K y que aumenta con la temperatura. El valor del parámetro de distribución disminuye hasta valores del orden del 1% y se mantiene prácticamente constante. La frecuencia cuadrupolar es de  $11.6_4$  Mrad/s a 673 K y disminuye con la temperatura aunque en diferente forma que en la región I. En esta región es difícil determinar el parámetro de asimetría debido a la baja frecuencia combinada y el efecto de relajación, sin embargo el mejor ajuste resulta para el valor  $\eta=1$ .

En la región III, el ajuste con parámetros estáticos da un resultado muy pobre. En el caso de considerar una componente estática no nula, afectada por un factor de amortiguamiento, la indeterminación en los parámetros estáticos es superior a sus respectivos valores medios. Teniendo en cuenta estas consideraciones se decidió fijar todos los parámetros estáticos a cero y solo ajustar el factor dinámico.



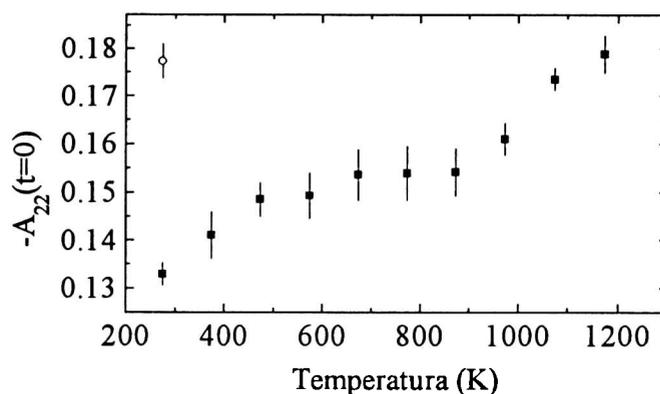
**Figura 4:** Dependencia de los parámetros hiperfino con la temperatura medidos en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$ . El círculo blanco representa la última medida a TA. Las líneas están dibujadas sólo como guía.

Finalmente una última medida a temperatura ambiente indica que la frecuencia cuadrupolar es ligeramente menor ( $\omega_Q=18.0_2$  Mrad/s) respecto de la primera medida a temperatura ambiente, mientras que los parámetros de distribución y de asimetría son levemente superiores pero sus valores están dentro del error experimental ( $\eta=0.49_3$  y  $\delta=0.26_2$ ).

Con una población del 5%, la interacción (2) fue nuevamente asociada a una interacción correspondiente a Hf en  $\text{HfO}_2$ .

En la Fig. 5 se muestra la dependencia con la temperatura de la anisotropía de tiempo cero. Puede observarse que el valor de  $A_{22}(0)$  en la muestra recién irradiada es de -

0.133<sub>2</sub> siendo este valor menor que  $A_{22}(0)$  de la última medida a temperatura ambiente,  $A_{22}(0)=-0.1774$ . Entre temperatura ambiente y ~900 K, la anisotropía de tiempo cero se incrementa en forma distinta que en el rango entre 900 K y 1200 K.



**Figura 5:** Dependencia de  $A_{22}(0)$  con la temperatura. El círculo blanco representa la última medida a TA.

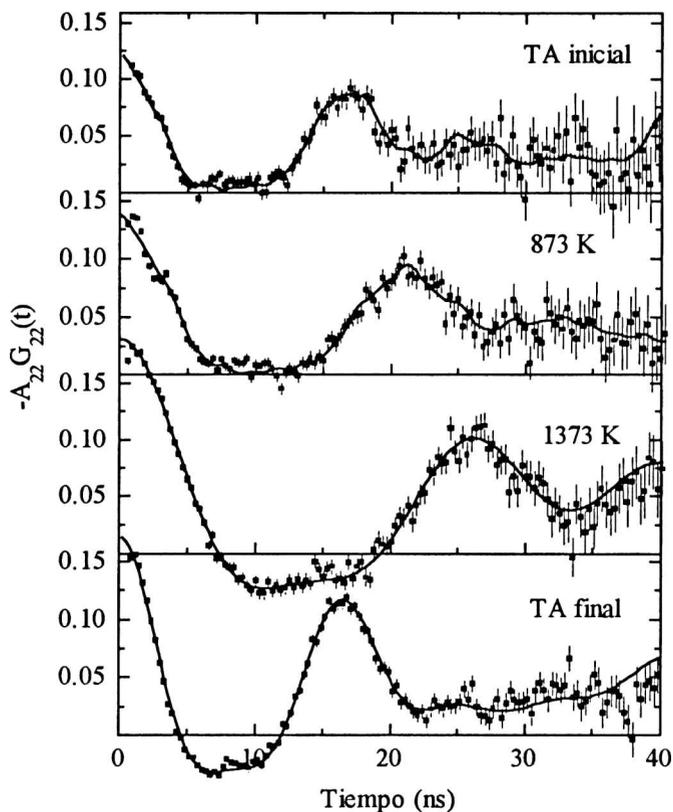
### 5.1.3 CaHfO<sub>3</sub>

Los espectros PAC de esta perovskita fueron medidos desde temperatura ambiente hasta 1373 K, con un paso de 100 K hasta los 1173 K y luego con un paso de 50 K. Después de la medida a 1373 K se realizó, con la misma muestra, una segunda serie de medidas a 293, 423, 723 y 923 K. En la Fig. 6 pueden verse algunos de estos espectros.

En el espectro medido inmediatamente después de la irradiación con neutrones térmico, se detectaron tres interacciones. Desde temperatura ambiente hasta 1173 K, la población de la interacción (1) fue de ~47%. Por encima de 1173 K, la interacción (1) fue la única interacción detectada.

Los parámetros hiperfinos correspondientes a la interacción (1) medidos a temperatura ambiente son:  $\omega_Q=38.2_3$ ,  $\eta=0.64_1$  y  $\delta=0.08_1$ , considerando distribuciones de

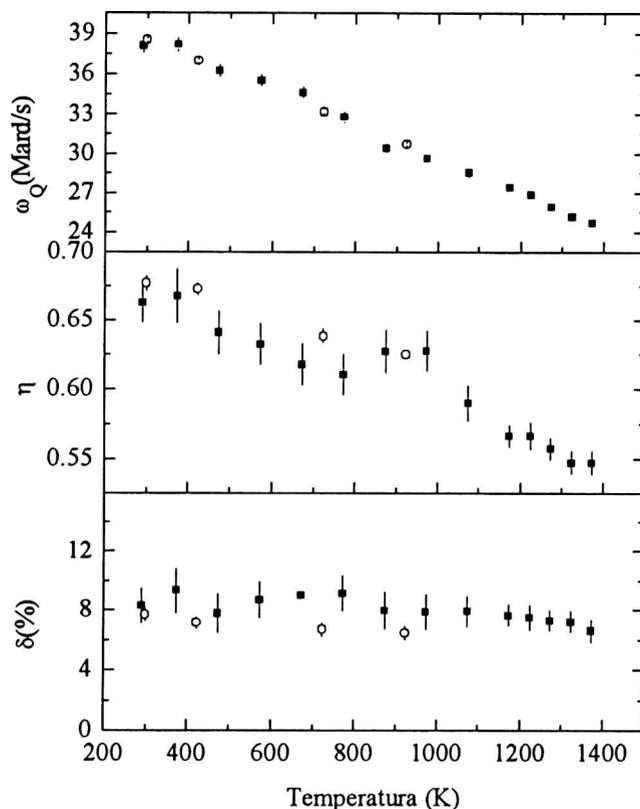
tipo gaussiana. La dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura se muestra en la Fig. 7. La frecuencia cuadrupolar varía linealmente con la temperatura en



**Figura 6:** Espectros de correlaciones angulares perturbadas medidos en el compuesto  $\text{CaHfO}_3$ .

todo el rango térmico. El parámetro de asimetría disminuye con la temperatura y en la segunda serie de medidas se determina un valor levemente mayor que el de la primera serie. El parámetro de distribución también disminuye con la temperatura pero en la segunda serie es levemente inferior y está mejor definido.

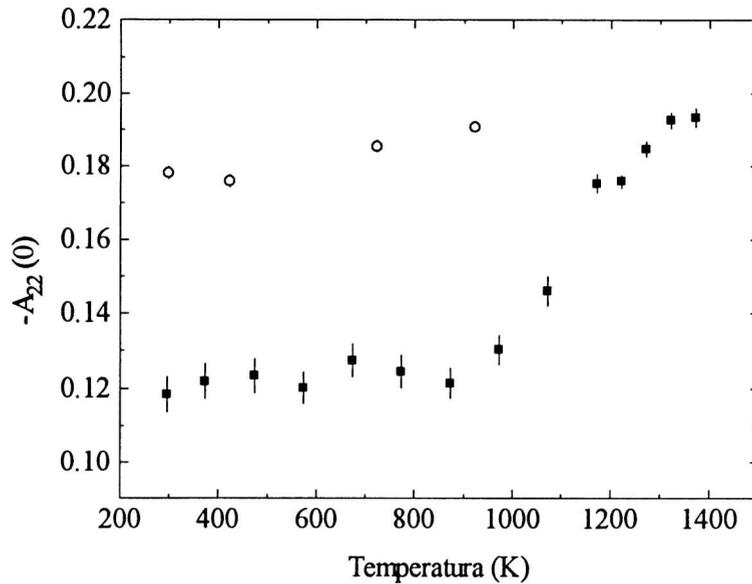
Con una población promedio del 5%, la interacción (2) tiene parámetros hiperfinos muy bien definidos ( $\omega_Q=175_3$  Mrad/s,  $\eta=0.89_2$  y  $\delta=0$ ) en todo el rango de temperaturas. En la preparación por reacción de estado sólido del  $\text{CaHfO}_3$ , variaciones locales



**Figura 7:** Dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura medidos en el compuesto  $\text{CaHfO}_3$ . Los círculos blancos representan la segunda serie de medidas.

composicionales pueden dar origen a otro compuesto con Ca y Hf, el  $\text{CaHf}_4\text{O}_9$  (Ref. 5) por lo que esta interacción estaría asociada a esta impureza.

Al igual que en los compuestos anteriores, en el  $\text{CaHfO}_3$  puede observarse cómo la anisotropía de tiempo cero de la muestra recién irradiada es casi el 50% del valor experimental esperado. La anisotropía de tiempo cero aumenta a medida que se incrementa la temperatura hasta llegar a un valor máximo de  $A_{22}(0) = -0.193_2$  a 1373 K. Nuevamente este proceso resultó ser irreversible, pues en la segunda serie de medidas la



**Figura 8:** Dependencia de  $A_{22}(0)$  con la temperatura. Los círculos blancos representan la segunda serie de medidas.

anisotropía se mantuvo en valores altos (ver Fig. 8). Se observa que el aumento de anisotropía ocurre en

dos etapas: desde temperatura ambiente hasta 873 K, donde puede considerarse prácticamente constante, y entre 873 K y 1373 K la anisotropía de tiempo cero se incrementa con la temperatura.

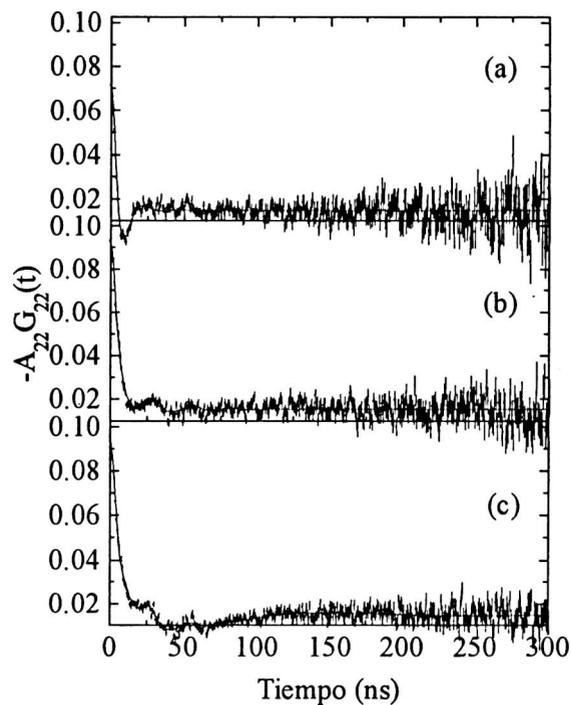
### Resumen

En las medidas realizadas con  $^{181}\text{Ta}$  hemos detectado tres interacciones. Consideramos que la interacción (1) es la correspondiente a Hf en el sitio B de las estructuras  $\text{AHfO}_3$ . La interacción (2) la identificamos como Hf en sitios de impurezas como  $\text{HfO}_2$  o  $\text{CaHf}_4\text{O}_9$  y la interacción (3) la asociamos a Hf en sitios de defectos de red que discutiremos en el próximo capítulo.

## 5.2 Medidas PAC realizadas con $^{111}\text{Cd}$

### 5.2.1 $\text{SrHfO}_3$

Los resultados utilizando la sonda  $^{111}\text{Cd}$  se obtuvieron implantando las muestras con iones  $^{111}\text{In}$  de 500 keV de energía cinética. Los daños producidos en las mismas son abundantes. La Fig. 9a muestra la curva de precesión de espín del compuesto tal cuál como

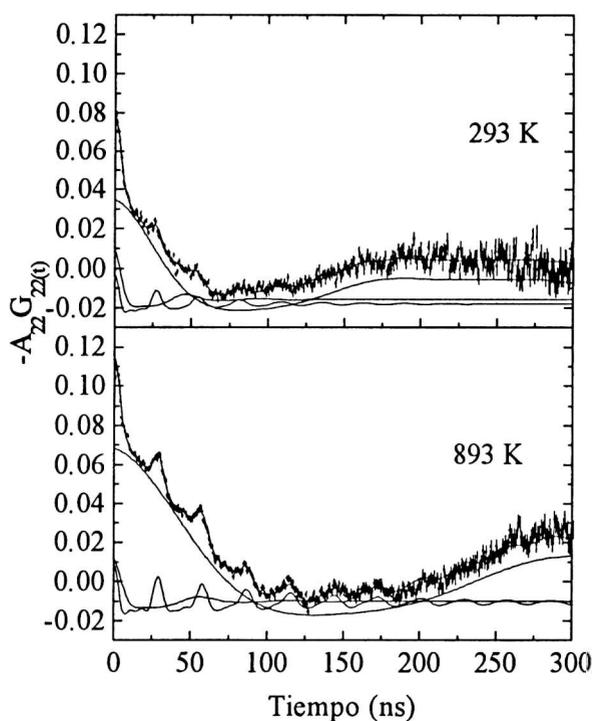


**Figura 9:** Espectros de correlaciones angulares perturbadas medidos en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  implantado con  $^{111}\text{In}$ . a) medido a TA tal cuál fue implantado b) medido a 900 K y c) tratada térmicamente a 1273 K y medido a 900 K.

se implantó y el resultado obtenido es típico de un material desordenado. Los parámetros hiperfinos a temperatura ambiente son:  $\omega_Q=32_3$  Mrad/s,  $\eta=0.60_1$  y  $\delta=0.45_8$ . La Fig. 9b es

un espectro PAC medido a 900 K, y los datos obtenidos en el ajuste de este espectro indican la presencia de dos interacciones: una con parámetros hiperfinos  $\omega_Q=13_2$  Mrad/s,  $\eta=0.60_7$  y  $\delta=0.59_8$  y con una población de 90<sub>3</sub>% y la otra interacción con parámetros  $\omega_Q=37_1$  Mrad/s  $\eta=0.10_7$  y  $\delta=0.13_6$ . La Fig. 9c muestra el espectro PAC de la misma muestra tratada a 1273 K por 4 h y medida a 900 K. En el ajuste de este espectro aparecen tres interacciones, dos de ellas con parámetros similares a los hallados en el espectro de la Fig. 9b, pero con distintas poblaciones. La tercera interacción está caracterizada con parámetros  $\omega_Q=5_3$  Mrad/seg,  $\eta=0.53_7$  y  $\delta=0.33_8$ .

Luego de estos resultados, todas las muestras utilizadas para el análisis fueron tratadas térmicamente a 1673 K durante 4 h para disminuir el daño por irradiación.



**Figura 10:** Espectros PAC medidos en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$ , después de haber sido tratado a 1673 K durante 4 h. Las curvas representan la contribución de cada interacción por separado.

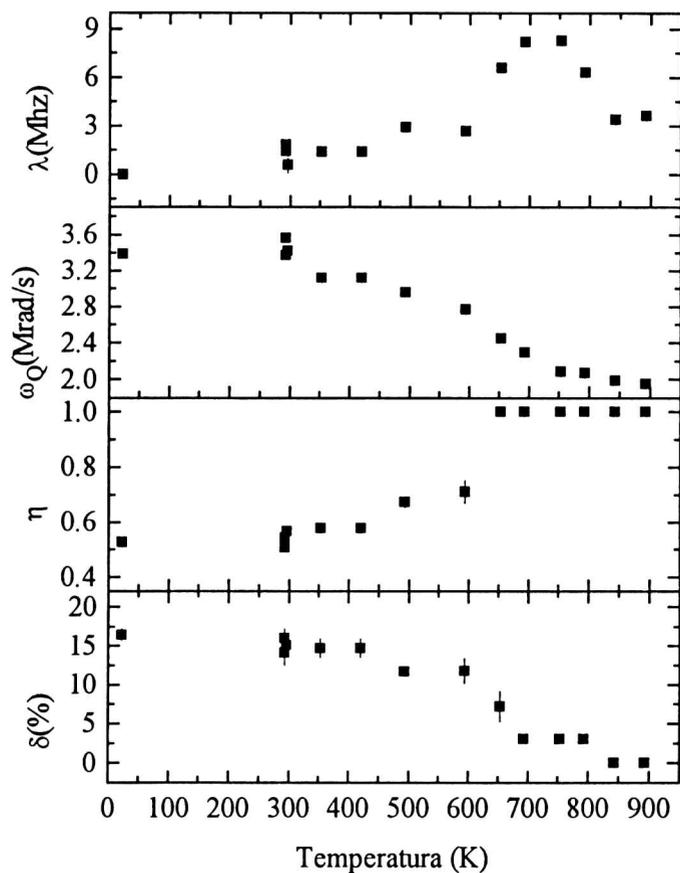
Las medidas PAC se realizaron diacrónicamente a 843, 420, 353 K (muestra 1), 293, 493, 543, 593, 893, 293 y 22 K (muestra 2) y finalmente una tercera muestra fue medida a 293, 653, 693, 753 y 793 K. Las curvas de precesión de espín a temperatura ambiente y 893 K (muestra 2) se muestran en la Fig. 10. Los resultados fueron comparables a los obtenidos y discutidos en relación a la Fig. 9c: las frecuencias cuadrupolares y los parámetros de asimetría de cada interacción son del mismo orden, sin embargo las distribuciones son menores, lo que indica menor desorden entorno de la sonda. Las poblaciones correspondiente a cada interacción también han variado con respecto a dicha medida, siendo ahora la contribución más importante aquella correspondiente a la frecuencia cuadrupolar más baja.

Llamamos interacción (1) a aquella caracterizada con frecuencia cuadrupolar más baja. Esta interacción fue ajustada utilizando la aproximación para interacciones cuadrupolares eléctricas distribuidas que fluctúan.<sup>4</sup> Los parámetros hiperfinos obtenidos a temperatura ambiente son:  $\omega_Q=3.57_2$  Mrad/s,  $\eta=0.47_1$ ,  $\delta=0.15_1$  y  $\lambda_2=2.2_2$  Mhz. En la Fig. 11 se muestra la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura de la interacción (1).

La población de este sitio es aproximadamente un 50% a 22 K y se mantiene hasta los 650 K. Por encima de esta temperatura la población comienza a aumentar. Como puede verse en la Fig. 11, la frecuencia cuadrupolar disminuye con la temperatura, sin embargo a 650 K esta dependencia cambia. El parámetro de asimetría toma el valor  $\eta=1$  a partir de esta temperatura y la distribución disminuye hasta anularse. El parámetro de relajación es nulo a 22 K, entre temperatura ambiente y 400 K se mantiene en  $\sim 2$  Mhz, a partir de esta temperatura la relajación aumenta hasta alcanzar su valor máximo  $\lambda_2=8.3_2$  Mhz a 693 K y luego disminuye hasta  $3.9_1$  Mhz a 893 K.

La interacción (2) está caracterizada con los siguientes parámetros hiperfinos:  $\omega_Q=20_2$  Mrad/s,  $\eta=0.28_6$  y  $\delta=0.13_2$  a TA. La población de esta interacción depende de la muestra, sin embargo, para las tres muestras ha sido menor que 10%. El ajuste de los parámetros hiperfinos en función de la temperatura se dificulta debido a la baja contribución de esta interacción.

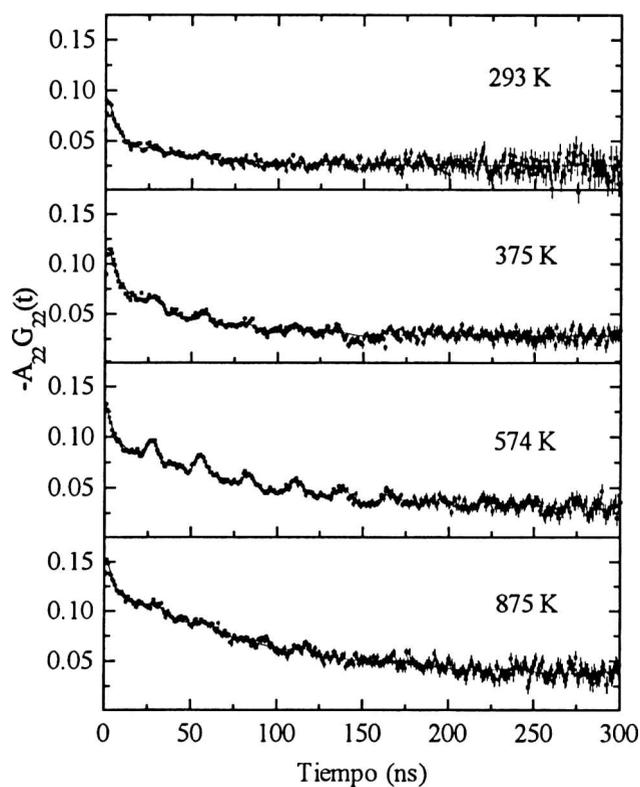
La interacción (3) está caracterizada parámetros hiperfinos  $\omega_Q=39.0_3$  Mrad/s,  $\eta\sim 0.1$  y  $\delta=0.04_1$ . En todo el rango de temperaturas la frecuencia disminuye muy poco (menos del 1%) y tanto el parámetro de asimetría como la distribución se mantienen en valores bajos en todo el rango.



**Figura 11:** Dependencia de los parámetros hiperfinos de la interacción (1) con la temperatura en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$ .

### 5.2.2 BaHfO<sub>3</sub>

Los espectros PAC fueron obtenidos a 293, 474, 526, 574, 775, 875, 425 y 375 K. En la Fig. 12 se muestran algunos de estos espectros. Los espectros fueron ajustados con tres interacciones.

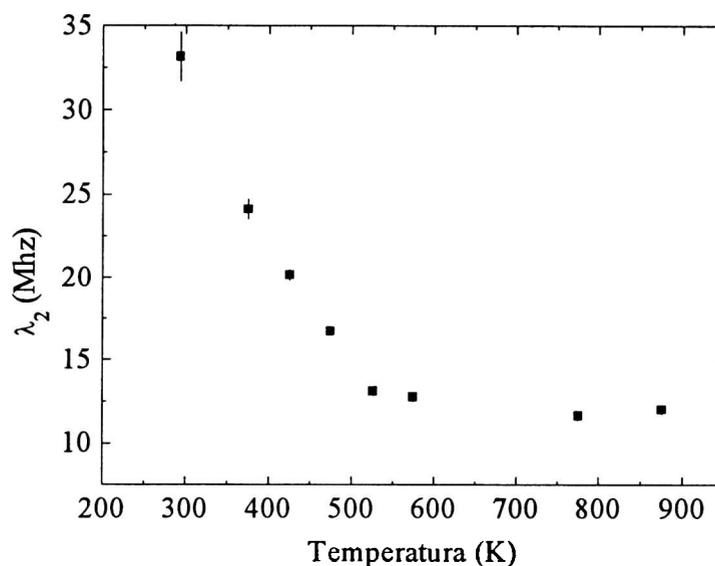


**Figura 12:** Curvas de precesión de espín medidas en el compuesto BaHfO<sub>3</sub> medido con la sonda <sup>111</sup>In.

La interacción (1) es una relajación de espín nuclear. A temperatura ambiente la población de dicha interacción es de 58<sub>2</sub>% y llega hasta 76<sub>2</sub>% a 875 K; el parámetro de

relajación es de 33<sub>2</sub> Mhz a temperatura ambiente y disminuye a un 40% de su valor a 526 K para luego mantenerse prácticamente constante hasta 875 K.

Las otras dos interacciones están caracterizadas con parámetros hiperfinos muy similares a los obtenidos en el SH.



**Figura 13:** Dependencia del parámetro de relajación con la temperatura medido en el compuesto BaHfO<sub>3</sub>.

## Resumen

Las interacciones (2) y (3) son independientes de la presencia del catión A, y el origen de estas interacciones serán discutidas en el capítulo VI. La interacción (1) la asociamos con la interacción en el sitio B de AHfO<sub>3</sub>.

## Referencias

<sup>1</sup> A. Abragam y R. V. Pound, Phys. Rev **92** (1953) 577.

<sup>2</sup> A. Ayala, R. Alonso and A. López-García, Phys. Rev. **B50**, 3547, (1994).

---

<sup>3</sup> M. Forker, W. Herz y D. Simon, Nuclear Instruments & Method in Phys. Research **A337** 534 (1994).

<sup>4</sup> ver Cap. II-4.3

<sup>5</sup> J. G. Allpress, J. H. Rossel y H. G. Scott, J. Solid State Chem. **14**, 264 (1974).

## Capítulo VI: Interacciones hiperfinas observadas en el sitio de Hf en los compuestos AHfO<sub>3</sub>

En este capítulo discutiremos el origen de gradientes de campo eléctrico fluctuantes en los compuestos AHfO<sub>3</sub>, las modificaciones introducidas por la presencia de la sonda y el origen del alto valor del parámetro de asimetría en perovskitas centrosimétricas.

### 6.1 Efectos Dinámicos

#### 6.1.1 Efecto dinámico e interacción estática nula: el BaHfO<sub>3</sub>

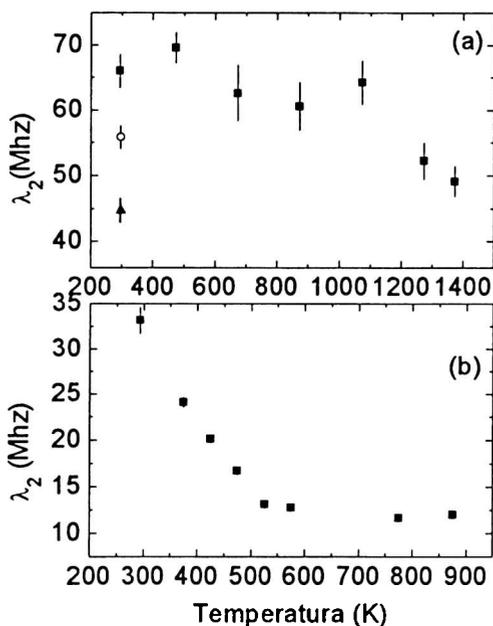
Como hemos mencionado en la Introducción, en la serie de compuestos AHfO<sub>3</sub>, el único que se corresponde con la estructura cúbica ideal de perovskita es el BaHfO<sub>3</sub>.

En la literatura existen varios ejemplos de perovskitas con simetría cúbica medidas por correlaciones angulares perturbadas, entre ellos SrTiO<sub>3</sub>,<sup>1</sup> y BaHfO<sub>3</sub><sup>1,2</sup> (cúbicos a temperatura ambiente), BaTiO<sub>3</sub> (T<sub>c</sub>=393 K), PbTiO<sub>3</sub> (T<sub>c</sub>=760 K)<sup>1</sup> y SrRuO<sub>3</sub> (T<sub>c</sub>>800 K).<sup>3</sup> Todas estas perovskitas cúbicas tienen en común que, contrariamente a lo esperado, exhiben una contribución hiperfina no nula (ver Fig. 1 en cap. V).

Para esta interacción hiperfina no nula en perovskitas cúbicas, Catchen et al.<sup>3,4,5</sup> utilizan como función de ajuste una interacción estática, asimétrica y distribuida, obteniendo como resultado gradientes de campo eléctrico y parámetros de asimetría indeterminados, y distribuciones mayores del 100%. A pesar de utilizar una interacción estática, los autores asocian la alta distribución a un gradiente de campo eléctrico (GCE) rápidamente fluctuante en las fases paraeléctricas del BaTiO<sub>3</sub> y del PbTiO<sub>3</sub>,<sup>4</sup> y justifican la existencia de dicha componente fluctuante con el *modelo de ocho sitios*.<sup>6</sup>

En este trabajo hemos descartado las funciones de ajuste con parámetros estáticos como las utilizadas por otros autores<sup>4</sup> por considerar que, dada su definición, las mismas no pueden describir efectos dinámicos. En este trabajo consideramos que la función de ajuste que representa un efecto dinámico es la que contiene un parámetro de relajación.

Como puede observarse en la Fig. 1a, en la muestra irradiada con neutrones térmicos, la dependencia del parámetro de relajación con la temperatura manifiesta un proceso irreversible. La dependencia sugiere que el sistema se encontraría en un



**Figura 1:** Dependencia del parámetro de relajación con la temperatura en el compuesto  $\text{BaHfO}_3$ . (a) Medida realizada con  $^{181}\text{Ta}$ , donde el círculo abierto representa la medida a temperatura ambiente después de medir a 1273 K y el triángulo la última medida a temperatura ambiente. (b) Medida realizada con  $^{111}\text{Cd}$ .

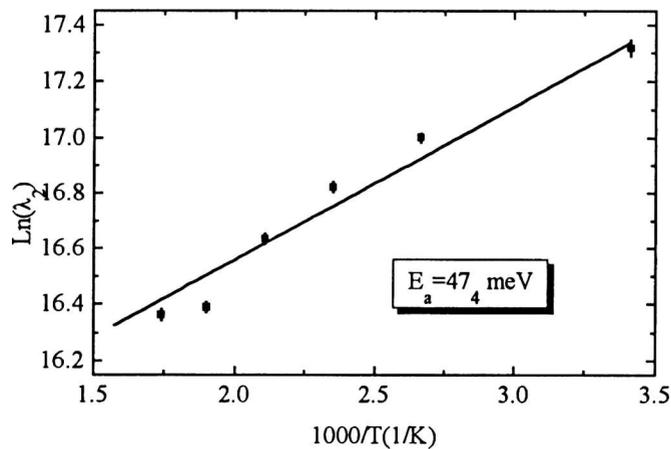
régimen de fluctuaciones rápidas (ver Cap. II-4.3). Las aproximaciones desarrolladas en el Cap. II para GCE fluctuantes se realizaron bajo la suposición que tanto el número de estados accesibles  $N$  como la frecuencia cuadrupolar fluctuante  $\omega_Q^f$  se mantenían aproximadamente constantes. Sin embargo, la irreversibilidad del proceso indica que el número de estados  $N$  o la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q^f$  o ambas, han variado con la temperatura durante las medidas. Si  $N$  disminuye, la probabilidad de salto también disminuye, por lo que no podemos determinar si nos

encontramos en un régimen de fluctuaciones lentas o rápidas, a pesar del comportamiento del parámetro de relajación con la temperatura.

A diferencia del caso anterior, en el compuesto  $\text{BaHfO}_3$  implantado con  $^{111}\text{In}$  la dependencia del parámetro de relajación con la temperatura muestra un proceso

reversible (ver Fig. 1b). Según esta dependencia, nos encontraríamos frente a un régimen de fluctuaciones rápidas.

Como hemos mencionado en el Cap. II, en el caso de fluctuaciones rápidas se mantienen la proporcionalidad entre el parámetro de relajación y la inversa de la razón de salto  $\lambda_2 \propto 1/w$ . Considerando un proceso tipo Arrhenius,  $\ln\lambda_2 \propto E_a/kT$ , y evaluando la dependencia del parámetro de relajación con la temperatura, podemos obtener la energía de activación del proceso involucrado. En la Fig. 2 se muestra el ajuste y el valor de la energía de activación  $E_a=47_4$  meV.



**Figura 2:** Energía de activación obtenida para el BaHfO<sub>3</sub> medido con <sup>111</sup>Cd.

A diferencia de los compuestos BaTiO<sub>3</sub> o PbTiO<sub>3</sub>, los compuestos AHfO<sub>3</sub> son centrosimétricos en todas sus fases. Cálculos realizados en la fase cúbica del compuesto SrHfO<sub>3</sub> utilizando el método LAPW<sup>7</sup> indican que no existe en este compuesto un doble pozo de potencial en la dirección <001>. Por lo que, en principio, no se puede justificar el efecto dinámico observado en el compuesto BaHfO<sub>3</sub> de la misma forma que se justifica para los compuestos con fases ferroeléctricas, pues el *modelo de los ocho sitios* no es aplicable a las perovskitas centrosimétricas.

El Cd<sup>+2</sup> en sitio de Hf<sup>+4</sup> se comporta como una impureza aceptora, y de existir vacancias de oxígenos, podría formarse un par "vacancia de oxígeno-aceptor". El movimiento de este par "vacancia de oxígeno-aceptor" originaría un GCE fluctuante. Cálculos realizado en BaTiO<sub>3</sub><sup>8</sup> para distintos tipos de dopantes en el sitio B muestran

que, cuando el dopante es un aceptor +2, la energía de ligadura del par "vacancia de oxígeno-dopante" es del orden de 300 meV. Esta energía es de un orden de magnitud mayor que la obtenida.

Otro mecanismo a tener en cuenta es el de dos huecos atrapados por la impureza aceptor. En el BaTiO<sub>3</sub> los iones alcalinos Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, que reemplazan al Ba, conducen a un nivel aceptor alrededor de 50 meV por encima del nivel de valencia.<sup>9</sup> Los huecos capturados cerca de la impureza aceptor son térmicamente ionizados alrededor de los 50 K. La energía de activación de este proceso es del orden de la energía de activación obtenida para el BaHfO<sub>3</sub>, sin embargo la temperatura a la cual se ionizan los huecos es muy baja. Dado que la distancia entre el ión O<sup>-</sup> y un ión aceptor en el sitio de Ti es más corta que la distancia O<sup>-</sup>-Na<sub>Ba</sub><sup>+</sup>, se espera que tales defectos sean más estables que los centros O<sup>-</sup>-Na<sub>Ba</sub><sup>+</sup>.

La preparación de nuestros compuestos se realizó a altas temperaturas (1373 K), en atmósfera de aire y durante un período prolongado, por lo que es de esperar que las muestras sean deficientes en oxígenos. Aún suponiendo esto, el GCE fluctuante no es necesariamente originado por migración de vacancias de oxígenos, ya que el movimiento de las mismas ocurre, por lo general, a temperaturas mayores que a temperatura ambiente. Sin embargo, estas vacancias producen estados donores cerca de la banda de conducción, y la presencia de estos estados podría ser el origen de un GCE fluctuante. En el estudio de propiedades de transporte en SrTiO<sub>3-x</sub>, C. Lee et al<sup>10</sup> proponen un nivel donador entre 40 y 80 meV debajo de la banda de conducción, y a temperatura ambiente la conducción es debida a la excitación térmica desde el nivel donador a la banda de conducción.

La energía de activación para el BaHf(Cd)O<sub>3</sub> es del orden de la energía de los niveles donores. Estos niveles donores son generados por las vacancias de oxígeno producidas en la preparación de la muestra.

De lo dicho anteriormente descartamos que la presencia de un GCE fluctuante sea originado por:

- el movimiento del catión central entre posiciones equivalentes a mínimos de potencial, por tratarse de perovskitas centrosimétricas,
- la migración de vacancias de oxígenos, pues estas ocurren a temperaturas mayores que temperatura ambiente,
- la presencia de un par 'vacancia de oxígeno-aceptor' en la muestra medida con  $^{111}\text{Cd}$ , pues la energía de ligadura de la misma es un orden de magnitud mayor a la obtenida en este trabajo.

En resumen, es probable que debido a las condiciones de preparación de la muestra (altas temperaturas durante un tiempo prolongado y en atmósfera de aire) se hallan originado cierta cantidad de vacancias de oxígeno. Estas vacancias de oxígenos producirían estados donores por debajo de la banda de conducción. La activación térmica de estos estados sería el origen de un gradiente de campo eléctrico fluctuante. Otro origen de este GCE fluctuante podría ser la presencia de huecos atrapados por la impureza aceptora  $\text{Cd}^{2+}$  o bien estados donores producidos por la impureza donora  $\text{Ta}^{5+}$ .

### 6.1.2 Combinación de efectos dinámicos y estáticos: el $\text{SrHfO}_3$

Como ya hemos descrito en el Cap. V, el comportamiento de los parámetros hiperfinos con la temperatura en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  puede dividirse en tres regiones: en la primera región existe un GCE estático muy distribuido y el parámetro de relajación es nulo, en la segunda aparece un GCE dinámico y la distribución de la componente estática disminuye, y en la tercera región la componente estática es nula y sólo contribuye un GCE fluctuante.

El origen de un GCE estático y muy distribuido en perovskitas distorsionadas ha sido analizado por varios autores. Catchen et al.<sup>11</sup> estudian los compuestos  $\text{PbTiO}_3$  (ferroeléctrico para  $T < 760 \text{ K}$ ) y  $\text{CdTiO}_3$  (paraeléctrico en todo el rango de temperaturas) utilizando la sonda  $^{181}\text{Ta}$ . Para el compuesto  $\text{CdTiO}_3$ , el parámetro de distribución es  $\delta \leq 0.1$  y disminuye con la temperatura; el compuesto no presenta

transiciones de fases en todo el rango de temperaturas medido. Para el compuesto  $\text{PbTiO}_3$  el ancho de línea se incrementa desde  $\sim 0.1$  hasta  $\sim 0.5$  en un intervalo de temperatura de 100 K, por debajo de la transición de fase. Los autores utilizan como función de ajuste una interacción cuadrupolar estática con distribución lorentziana; sin embargo, atribuyen el origen del ancho de línea en  $\text{PbTiO}_3$  al salto del catión Ti moviéndose entre sitios equivalentes.

Otro sistema en el cuál el ancho de línea toma valores llamativamente altos es en la solución sólida  $\text{BaTiO}_3\text{-BaHfO}_3$ .<sup>12</sup> En este sistema el alto valor de  $\delta$  también es asociado a efectos dinámicos y explicado en términos del *modelo de ocho sitios*.<sup>13</sup>

Sin embargo, como hemos ya mencionado, en nuestro sistema de compuestos pertenecientes a grupos espaciales centrosimétricos, el *modelo de ocho sitios* no es aplicable.

La aproximación para el caso de GCE fluctuantes y distribuidos ha sido aplicada a sistemas donde la existencia de una componente fluctuante del GCE es esperable.

Forker et al.<sup>14</sup> utilizan esta aproximación en el estudio de la dinámica del hidrógeno en  $\text{HfV}_2\text{H}_x$  ( $x=1.78$ ). La característica de este compuesto es que puede absorber grandes cantidades de hidrógeno ( $x \leq 4.5$ ) sin cambiar la estructura de la red. El  $\text{H}^+$  ocupa sitios intersticiales en la red y cuando la temperatura se incrementa, el ión salta entre estos sitios intersticiales produciendo un gradiente de campo eléctrico fluctuante. De esta forma es posible estudiar regímenes de fluctuaciones lentas o rápidas en función de la temperatura.

Evenson et al.<sup>15</sup> estudian el sistema zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) dopada con ytria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). La sustitución de zirconio por ytrio introduce media vacancia de oxígeno por impureza. Nuevamente la razón de salto de la vacancia  $\text{O}^{2-}$  dependerá de la temperatura.

En el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  no existe una razón para suponer a priori la presencia de un GCE fluctuante.

Como fuera explicado en el Cap. V, este compuesto hemos determinado tres regiones con distintos comportamientos: en la primera región, el parámetro de

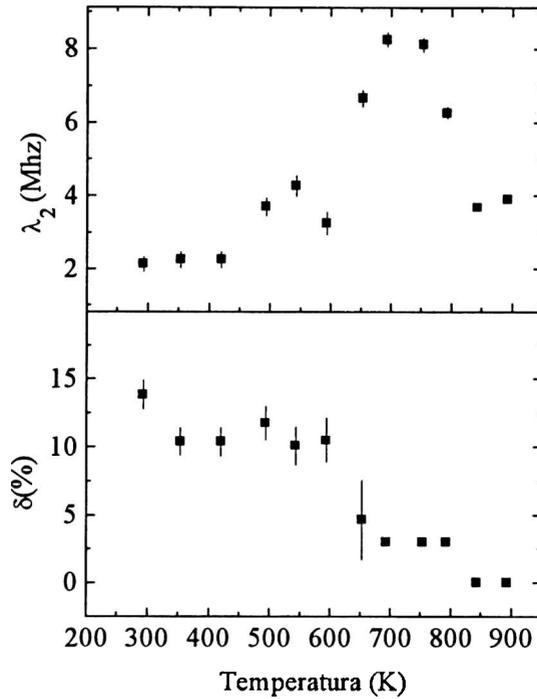
relajación es nulo y la distribución es alta; en la segunda región, aparece un parámetro de relajación que aumenta con la temperatura a la vez que la distribución disminuye; en la tercera región el parámetro de relajación disminuye con la temperatura mientras que la distribución se anula.

En la región I, el alto valor del parámetro  $\delta$  no puede ser interpretado como producido sólo por imperfecciones cristalinas. Las distribuciones producidas por defectos entrópicos cristalinos son generalmente bajas, como es el caso de los compuestos  $\text{CdTiO}_3$ <sup>11</sup> y  $\text{CaHfO}_3$ <sup>16</sup> dónde distribuciones del orden del 5% pueden ser asignadas al desorden cristalino.

Si suponemos que una vacancia de oxígeno o un estado de impureza en la banda prohibida quedan atrapados cerca de la sonda, a bajas temperaturas estos estados estarían 'congelados', distorsionando localmente el entorno de la sonda. La contribución de todos los sitio al GCE total da como resultado un CGE distribuido.

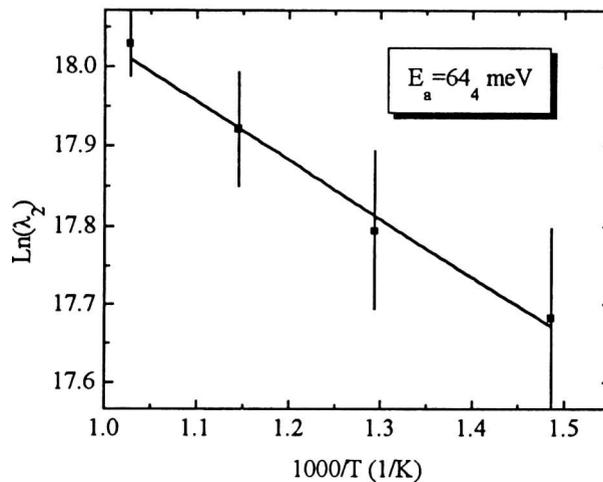
Con estado 'congelado' queremos significar que: o bien el GCE es estático o bien si el GCE fluctúa, el tiempo de correlación entre las distintas orientaciones del GCE es mucho mayor que la vida media del estado intermedio de la sonda.

En la región II, aparece un GCE fluctuante cuya razón de salto depende de la temperatura, a la vez que el ancho de línea se reduce a  $\delta \approx 0.01$ . En la Fig. 3 puede observarse el comportamiento de los parámetros de relajación y de distribución con la temperatura. Suponiendo que el sistema está en un régimen fluctuante, aplicando la aproximación de Forster,<sup>17</sup> el GCE observado es el valor promedio causado por un proceso de fluctuación. En el caso de fluctuaciones anisotrópicas lentas, el parámetro de relajación  $\lambda_2$  es proporcional a la razón de salto  $w$ .<sup>18</sup>



**Figura 3:** Dependencia del parámetro de relajación y del ancho de la distribución con la temperatura en el compuesto SrHfO<sub>3</sub> medido con <sup>181</sup>Ta. El círculo blanco es el valor de la distribución después de la medida a 1173 K.

Si el promedio de la razón de salto  $w$  está dada por una relación tipo Arrhenius  $w(T)=w_0\exp(-E_a/kT)$ , donde  $E_a$  es la energía de activación para la barrera de potencial, entonces  $\ln\lambda_2 \propto -E_a/kT$ . Ajustando un proceso tipo Arrhenius entre 673 K y 973 K, la energía de activación obtenida es de 64<sub>4</sub> meV (ver Fig. 4). Este valor estará bien estimado siempre que se verifique  $\omega_Q^f > \omega_Q^s$ . Una forma de estimar cómo es la componente fluctuante respecto de la componente estática es a través de la aproximación  $2\pi\lambda_{\max} \sim 20\omega_Q^f$ .<sup>19</sup> Usando esta relación se puede obtener una cruda estimación de la componente fluctuante de la interacción a partir del máximo parámetro de relajación. En nuestro caso  $\lambda_{\max}=69_2$  Mhz a 1000 K, por lo que la frecuencia cuadrupolar fluctuante es  $\omega_Q^f=21.9_6$  Mrad/s. A temperatura ambiente, la frecuencia cuadrupolar estática es  $\omega_Q^s=18.1_2$  Mrad/s. Siendo la componente fluctuante mayor que la componente estática, la energía de activación para este proceso está bien estimada.



**Figura 4:** Energía de activación obtenida para el SrHfO<sub>3</sub> medido con <sup>181</sup>Ta. El ajuste se realiza en el régimen de fluctuaciones lentas.

En la región III se observa una perturbación dinámica con parámetros estáticos nulos, por lo que suponemos que el sistema alcanzó la fase cúbica. Además la dependencia del parámetro de relajación con la temperatura indica que nos encontramos en un régimen de fluctuaciones rápidas.

Con la función de ajuste que hemos utilizado, estos distintos comportamientos se corresponderían a un solo efecto: la dinámica de un estado de impureza. En la primera región este estado estaría 'congelado' produciendo una gran distribución de la componente estática del GCE; en la segunda región estaríamos en un régimen de fluctuaciones lentas y la tercera región se correspondería con un régimen de fluctuaciones rápidas.

La energía de activación obtenida es muy baja para ser considerada como energía de migración de vacancias. El valor obtenido está relacionado con la energía de activación de niveles donores debajo de la banda de conducción, originados por las mismas vacancias de oxígenos o bien por la impureza Ta<sup>5+</sup>.

En la muestra implantada con <sup>111</sup>In también hemos determinado tres regiones con distintos comportamientos: en la primera región, el parámetro de relajación es bajo y es prácticamente constante mientras que la distribución es del orden del 10%; en la segunda región, el parámetro de relajación aumenta con la temperatura a la vez que la

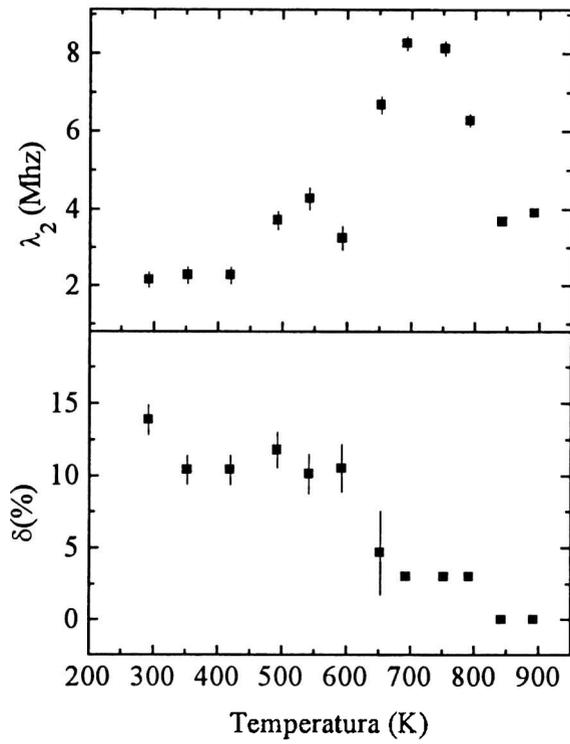
distribución disminuye; en la tercera región el parámetro de relajación disminuye con la temperatura mientras que la distribución prácticamente se anula.

A 22 K el parámetro de relajación es nulo. A temperatura ambiente, a diferencia de la muestra irradiada, se observa un parámetro de relajación de 2.2<sub>2</sub> Mhz. Para determinar cuál es el mínimo parámetro de relajación accesible a la medida, y que pueda ser determinado confiablemente, analizaremos algunas condiciones.<sup>19</sup> Un parámetro de relajación puede ser observado si causa al menos un 10 % de la atenuación de la anisotropía, dentro de la ventana temporal T del núcleo sonda, es decir  $\Delta A_{22}/A_{22} \geq 0.1$ , que nos lleva a la condición  $\lambda_{\min} T \geq 0.1$ . Esta cota inferior estaría subestimada si la frecuencia cuadrupolar estuviera muy distribuida; sin embargo, a temperatura ambiente la distribución es del 10%, por lo que supondremos que es una buena aproximación. En nuestro caso la ventana temporal es de 360 ns y el parámetro de relajación vale  $\lambda_2=2.2$  Mhz, así obtenemos  $\lambda_2 T = 0.8$ . Por lo que concluimos que el parámetro de relajación observado es producido por un efecto dinámico.

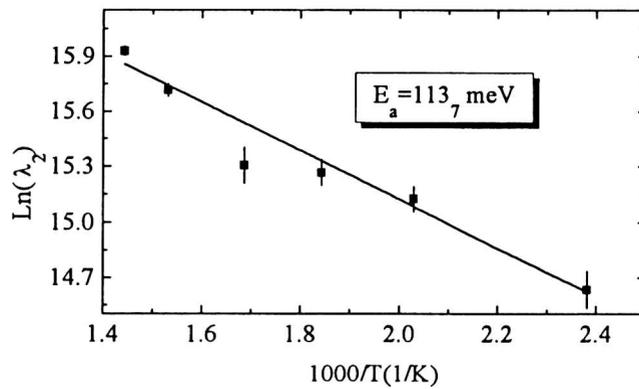
El parámetro de relajación se mantiene aproximadamente constante entre 300 y 420 K; por encima de esta temperatura comienza a aumentar hasta alcanzar el valor  $\lambda_2=8.3_2$  Mhz a 693 K, y luego disminuye. Este comportamiento se relaciona con regímenes de fluctuaciones lentas y rápidas, donde el cambio de régimen ocurre aproximadamente a los 700 K. (ver fig. 5)

Considerando un proceso tipo Arrhenius en el régimen de fluctuaciones lentas, estimamos la energía de activación teniendo en cuenta que la relación  $\ln \lambda_2 \propto -E_a/kT$  se mantiene siempre que  $\omega_Q^f > \omega_Q^s$ . Utilizamos nuevamente la aproximación  $2\pi\lambda_{\max} \sim 20\omega_Q^f$  (Ref. 19) para estimar la componente fluctuante. En nuestro caso  $\lambda_{\max}=8.3$  Mhz a 693 K, por lo que la frecuencia cuadrupolar fluctuante es  $\omega_Q^f=2.6$  Mrad/s. La frecuencia cuadrupolar estática a temperatura ambiente es  $\omega_Q^s=3.37_3$  Mrad/s. Cuando la componente fluctuante es menor que la componente estática, la energía de activación obtenida está subestimada.

La Fig. 6 muestra el ajuste realizado para la obtención de la energía de activación en el régimen de fluctuaciones lentas.



**Figura 5:** Dependencia del parámetro de relajación y del ancho de la distribución con la temperatura en el compuestos SrHfO<sub>3</sub> medido con <sup>111</sup>Cd.



**Figura 6:** Energía de activación en el SrHfO<sub>3</sub> medido con <sup>111</sup>Cd. El ajuste se realiza en el régimen de fluctuaciones lentas.

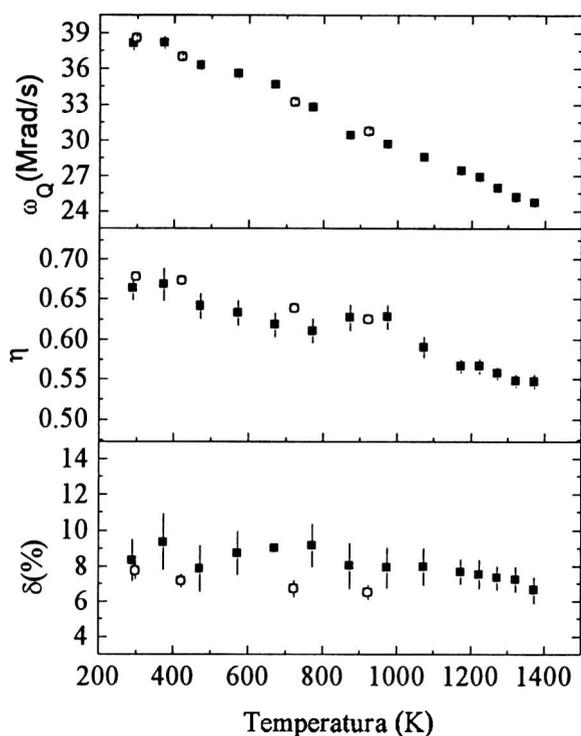
Al igual que en el compuesto  $\text{BaHfO}_3$ , estos distintos comportamientos se corresponden con la dinámica de un estado de impureza. En la primera región esta fluctuación es aproximadamente constante; en la segunda región estaríamos en un régimen de fluctuaciones lentas y la tercera región se corresponde con un régimen de fluctuaciones rápidas.

En la primera región, en las muestras medidas con  $^{181}\text{Ta}$ , el GCE está muy distribuido y la relajación es nula. En la misma región para las muestras medidas con  $^{111}\text{Cd}$  existe una componente fluctuante del GCE y la distribución es baja. El GCE distribuido podría estar originado por un GCE fluctuante cuyo tiempo de correlación es mayor que la vida media del estado intermedio de la sonda  $^{181}\text{Ta}$ , sin embargo esta componente fluctuante es observable cuando la sonda utilizada es  $^{111}\text{Cd}$ , cuya vida media es mucho mayor que la anterior.

La energía de activación del  $\text{SrHf}(\text{Cd})\text{O}_3$  es casi el doble que la energía de activación del  $\text{SrHf}(\text{Ta})\text{O}_3$  y además está subestimada. El origen de un GCE fluctuante, en la muestra medida con  $^{111}\text{Cd}$ , no puede ser explicado solamente con la presencia de estado donores producidos por la presencia de vacancias de oxígeno. La sonda  $\text{Cd}^{+2}$  actúa como una impureza aceptora, originando defectos complejos tales como huecos o vacancias de oxígenos atrapados por la sonda.

## **6.2 Dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura en el compuesto $\text{CaHfO}_3$**

De la familia de compuestos  $\text{AHfO}_3$ , el  $\text{CaHfO}_3$  es el que presenta mayor distorsión ortorrómbica; además, no presenta transiciones de fases entre 16 K<sup>[16]</sup> y 1400 K.<sup>[20]</sup> Como puede verse en la Fig. 7 la dependencia del GCE con la temperatura es prácticamente lineal y el parámetro de asimetría toma valores altos en todo el rango de temperaturas medido. La distribución es baja y disminuye con la temperatura, y en las medidas donde la única interacción es la correspondiente al sitio B, el parámetro de distribución es menor en relación al anterior.



**Figura 7:** Dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura en el compuesto  $\text{CaHfO}_3$ . Los círculos blancos representan la segunda serie de medidas.

Tanto en el compuesto  $\text{BaHfO}_3$  como en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$ , las altas distribuciones y la existencia de GCE fluctuantes las hemos asociado a la existencia de estados donores producidos por las vacancias de oxígeno originadas durante la preparación. En el compuesto  $\text{CaHfO}_3$  no se han observado ni efectos dinámicos ni altas distribuciones. Un cálculo realizado por A. Dwivedi y A. N. Cormak,<sup>21</sup> utilizando el modelo de potencial interatómico, muestra que la energía de formación de una vacancia de oxígeno en  $\text{CaZrO}_3$  es de +19.376 eV, lo que significa que la formación vacancias de oxígenos en este compuesto es energéticamente desfavorable. Los parámetros estructurales del  $\text{CaZrO}_3$  (ref. 22) y del  $\text{CaHfO}_3$  son similares, difiriendo aproximadamente 0.5% en las constantes de red. Dada la similitud que existe entre los zirconatos y los hafnatos, supondremos que los resultado obtenidos para el  $\text{CaZrO}_3$  son aplicables al  $\text{CaHfO}_3$ , entonces, la formación de vacancias de oxígenos es también energéticamente desfavorable en este último. Este resultado explicaría la ausencia de efectos dinámicos en este compuesto. El bajo valor del parámetro de distribución, su dependencia con la temperatura, y el hecho de que la distribución sea menor cuando

los sitios de defecto e impureza se han transformado en el sitio regular, indican que  $\delta$  es originado sólo por imperfecciones cristalinas.

La ausencia de efectos dinámicos en este compuesto es importante para descartar a la sonda-impureza  $Ta^{5+}$  como causante de efectos dinámicos.

La dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura en el compuesto  $CaHfO_3$  ha sido investigada por Baumvol et al.<sup>16</sup> entre 16 y 973 K. Los autores reportan una dependencia de la frecuencia cuadrupolar con  $T^{3/2}$ . En la Fig. 8 se muestra la dependencia de  $\omega_Q$  con la temperatura determinada en este trabajo. Se han considerado sólo los puntos experimentales donde la única interacción es la correspondiente al sitio B.

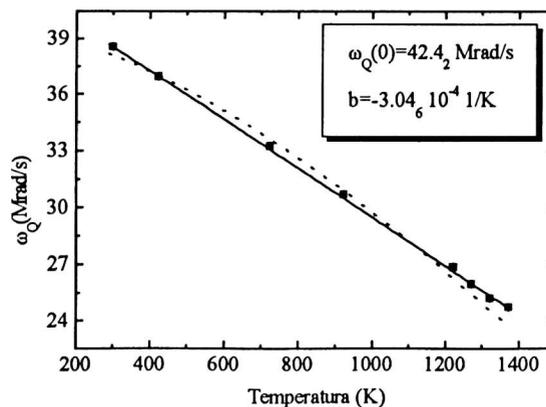
La línea llena representa el ajuste con la función:

$$\omega_Q(T) = \omega_Q(0)(1 + bT)$$

donde  $\omega_Q(0)$  es la frecuencia cuadrupolar a 0 K y  $b$  es un parámetro independiente de la temperatura. Los parámetros ajustados son:  $\omega_Q(0) = 42.4_2$  Mrad/s y  $b = -3.04_6 \cdot 10^{-4}$  1/K.

La línea de puntos representa la función:

$$\omega_Q(T) = \omega_Q(0)(1 - \alpha T^{3/2})$$



**Figura 8:** Ajuste mediante una función lineal de la frecuencia cuadrupolar en el compuesto  $CaHfO_3$ .

con  $\omega_Q(0)=39.7_2$  Mrad/s y  $\alpha=8.9_2 \cdot 10^{-7}$ . El apartamiento de esta función de ajuste de los puntos experimentales comienza a observarse recién a partir de 1223 K.

La diferencia fundamental entre este trabajo y el de Baumvol et al.<sup>16</sup> está en el rango de temperaturas medidos. El apartamiento de los puntos experimentales con la dependencia  $T^{3/2}$  es notable para altas temperaturas. Por lo tanto una dependencia lineal es la que mejor describe el comportamiento térmico del gradiente de campo eléctrico.

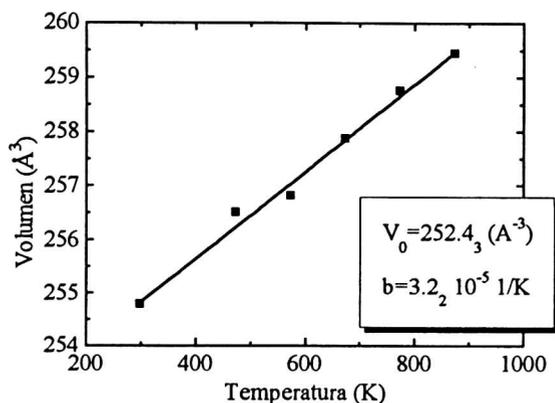
Analicemos si la disminución de la frecuencia cuadrupolar puede ser explicada en términos de la expansión térmica de la red. La dependencia con la temperatura del volumen de celda se muestra en la Fig. 9. El ajuste se realiza con la expresión:

$$V(T) = V_0(1 + bT)$$

y se obtienen los valores  $V_0$  y  $b$ , donde  $V_0=252.4_3 \text{ \AA}^3$  es el volumen a  $T=0$  (hemos supuesto que no hay cambios de fase a bajas temperaturas) y  $b=3.2_2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$  es el coeficiente de dilatación térmica. En la tabla 1 se compara el valor del coeficiente de dilatación térmica obtenido para el compuesto  $\text{CaHfO}_3$  con el coeficiente de dilatación térmica de otras perovskitas no-ferroeléctricas.

	$\text{CaHfO}_3$	$\text{CaZrO}_3$ <sup>23</sup>	$\text{SrZrO}_3$ <sup>24</sup>	$\text{BaZrO}_3$ <sup>25</sup>
$b (10^{-5} \text{ 1/K})$	$3.2_2$	$3.12_3$	$2.98_2$	$2.27_3$

**Tabla 1:** Coeficientes de dilatación térmica de  $\text{CaHfO}_3$  y  $\text{AZrO}_3$  ( $A=\text{Ca, Sr, Ba}$ ). Cabe señalar que el coeficiente de dilatación térmica cambia si existe un cambio de fase. El parámetro de expansión térmica para el compuesto  $\text{SrZrO}_3$  está medido entre 300 y 995 K, rango que corresponde a la estructura ortorrómbica.



**Figura 9:** Dependencia del volumen de celda con la temperatura en el compuesto CaHfO<sub>3</sub>.

Puede observarse la similitud que existe entre los coeficientes de dilatación térmica del CaHfO<sub>3</sub> y del CaZrO<sub>3</sub>.

En el rango de temperaturas estudiado la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  disminuye en ~36%.

Aceptando que no existen transiciones de fases hasta 1373 K y utilizando la ecuación de expansión térmica, el volumen de la celda aumenta en ~3.5% a 1373 K (con respecto a temperatura ambiente). Por lo tanto, en el compuesto CaHfO<sub>3</sub>, la disminución de la frecuencia cuadrupolar no es originada únicamente por la expansión volumétrica.

#### 6.4 El parámetro de asimetría como una medida de la inclinación de los octaedros de oxígenos.

En general, el parámetro de asimetría está asociado con la mayor o menor simetría del entorno de la sonda. El valor  $\eta=0$ , indica que la sonda se encuentra en un sitio al menos con simetría axial, y el aumento de  $\eta$  implica la pérdida de esta simetría.

Las características más importantes de las perovskitas centrosimétricas son:

1. El catión B se encuentra siempre en el centro del octaedro de oxígenos.
2. El octaedro de oxígenos tiene ángulos internos cercanos a 90°.
3. La distorsión ortorrómbica está dada por la inclinación de los octaedros.

La distorsión ortorrómbica del compuesto SrHfO<sub>3</sub> es pequeña, por lo que no hace mucho tiempo se lo consideraba como cúbico o pseudocúbico.<sup>26</sup> Sin embargo, las medidas realizadas por espectroscopía PAC dan como resultado un parámetro de asimetría  $\eta \approx 0.5$ , que es un valor alto para un sistema tan poco distorsionado.

Debemos descartar que este valor alto esté correlacionado con el modelo de ajuste que considera a  $V_{zz}$  como la única componente distribuida. Cuando  $\eta$  varía entre 0.3 y 0.7 y la distribución es menor que 0.2, el parámetro de asimetría es prácticamente independiente del ancho de la distribución tanto para distribuciones gaussianas como lorentzianas.<sup>27</sup> Así, el parámetro de asimetría ajustado coincide con el parámetro de asimetría 'real', tanto para el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  como para el compuesto  $\text{CaHfO}_3$ .

El alto valor del parámetro de asimetría en los compuestos metálicos  $\text{SrRuO}_3$  y  $\text{CaRuO}_3$  ha sido explicada en términos de la ligadura metal-oxígeno. Según los autores, los orbitales electrónicos que están ocupados pero que no participan en la ligadura en la dirección  $\sigma$  podrían ser los causantes del alto valor del parámetro de asimetría.<sup>3</sup> En las perovskitas aislante encontramos algunos contraejemplos, como los compuestos  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{CdTiO}_3$ , que pueden refutar esta hipótesis. El titanato de plomo es una perovskita no-centrosimétrica, y medidas de correlaciones angulares perturbadas dan un parámetro de asimetría de  $\sim 0.05$  en la fase tetragonal. Por otro lado, el  $\text{CdTiO}_3$  es una perovskita centrosimétrica, y el parámetro de asimetría experimental es de  $\eta \sim 0.4$ .<sup>11</sup> Así, el enlace entre el metal y el oxígeno no puede explicar el alto valor de parámetro de asimetría. En este trabajo consideramos que el alto valor del parámetro de asimetría encontrado en las perovskitas centrosimétricas puede ser explicado en términos de la inclinación de los octaedros.

En la tabla 2 se muestran los ángulos internos, los ángulos de inclinación y el parámetro de asimetría experimental,  $\eta_{\text{exp}}$ , para varias perovskitas centrosimétricas.

	áng. (°) O(1)-B-O(2)	inclinación (°) B-O(1)-B B-O(2)-B	$\eta_{\text{exp}}$
$\text{SrHfO}_3$	90.27 - 89.72	154.23 - 160.68	0.49 <sub>3</sub>
$\text{CaHfO}_3$	88.98 - 91.01	150.42 - 169.25	0.67 <sub>1</sub>
$\text{CdTiO}_3$	89.43 <sub>3</sub> - 90.57 <sub>3</sub> <sup>28</sup>	156.67 - 150.48	$\sim 0.4$ <sup>11</sup>

CaRuO <sub>3</sub>	88.1 - 91.9 <sup>29</sup>	148.7 - 149.9	~0.8 <sup>3</sup>
SrRuO <sub>3</sub>	90.1 - 89.9 <sup>29</sup>	162.3 - 160.8	~0.5 <sup>3</sup> 0.44 <sub>5</sub> <sup>29</sup>

**Tabla 2:** Ángulos internos del octaedro, ángulos de inclinación y parámetro de asimetría experimental de algunas perovskitas.

Como puede observarse, los octaedros son casi regulares. Definimos un parámetro de asimetría geométrico como aquél producido por una distribución de cargas puntuales. Realizamos un cálculo de dicho parámetro utilizando las posiciones atómicas del compuesto SrHfO<sub>3</sub>, considerando sólo un octaedro de oxígeno con las posiciones dadas en el Cap. IV y evaluando este parámetro en la posición donde se encuentra el ión Hf. Así obtenemos  $\eta=0.05$ , que es un orden de magnitud menor que  $\eta_{\text{exp}}$ . Este parámetro calculado es el producido por el apartamiento de 90° de los ángulos internos del octaedro.

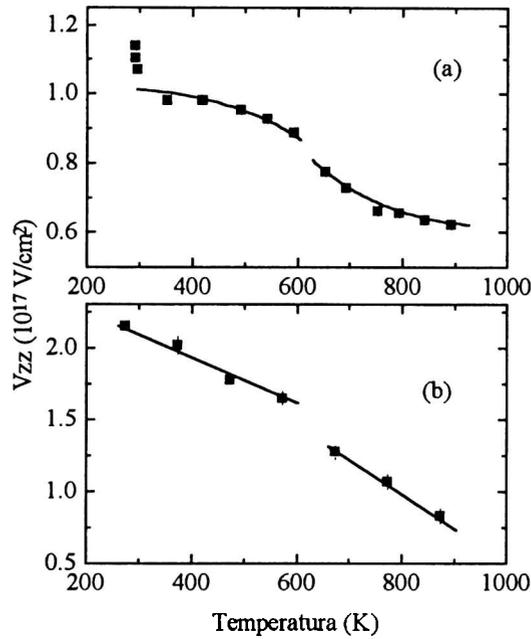
Conectamos ahora a cada uno de los vértices de este octaedro otro octaedro con las inclinaciones dadas en la tabla 2, y calculamos la contribución al parámetro de asimetría de estos seis octaedros en la posición del ión Hf y obtenemos  $\eta=0.35$ .

La inclinación de los octaedros afecta principalmente a la dirección de los ejes principales del GCE. Cuando los octaedros están inclinados, los ejes principales del tensor GCE dejan de coincidir con los ejes cristalinos y dan origen a un parámetro de asimetría alto.

De lo anteriormente dicho, podemos inferir que en las perovskitas centrosimétricas el parámetro de asimetría está originado principalmente por la inclinación de los octaedros.

### 6.5 Influencia de la sonda en los parámetros hiperfinos del GCE estático

Discutimos ahora cómo la presencia de una u otra sonda modifica su entorno. A partir de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  estática obtenida del ajuste, calculamos la componente zz del GCE. En el compuesto BaHfO<sub>3</sub> la frecuencia cuadrupolar estática es nula, por lo que remitimos nuestro análisis al compuesto SrHfO<sub>3</sub>.



**Figura 10:** Dependencia de  $V_{zz}$  con la temperatura en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  medido con (a)  $^{111}\text{Cd}$  y (b)  $^{181}\text{Ta}$ . Las líneas están dibujadas sólo como guía.

mientras que el  $\text{Cd}^{+2}$  la relajaría. Estos efectos se agudizan por la dependencia con  $r^{-3}$  del GCE.

Otra diferencia significativa es la dependencia de  $V_{zz}$  con la temperatura en ambas sondas. Dada la poca cantidad de puntos experimentales en las medidas realizadas con  $^{181}\text{Ta}$  no podemos asegurar que la dependencia de  $V_{zz}(\text{Ta})$  con la temperatura sea lineal. Sin embargo, en ambas medidas, existe un cambio de comportamiento alrededor de los 600 K.

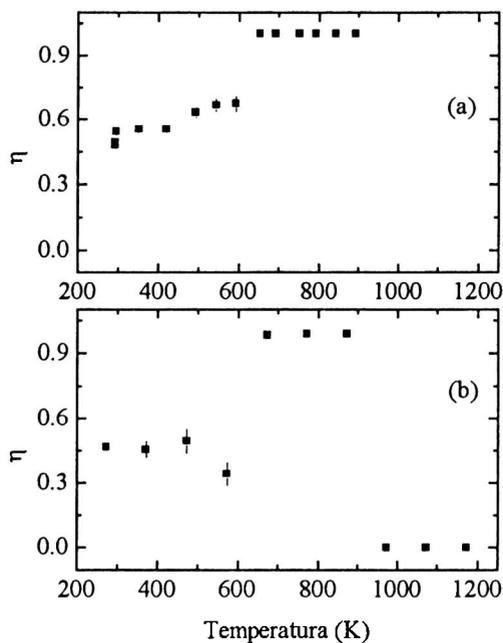
Un resultado similar ha sido observado en el  $\text{SrRuO}_3$ : en las medidas realizadas con  $^{181}\text{Ta}$  (Ref. 30) el GCE es aproximadamente el doble que en la medida realizada con  $^{111}\text{Cd}$  (Ref. 3); además, la dependencia de  $V_{zz}$  con la temperatura es distinta para cada sonda.

Este cambio de comportamiento en  $V_{zz}$  está acompañado por un cambio en el parámetro de asimetría. En las medidas realizadas con cada sonda, por encima de los 600 K, el parámetro de asimetría toma el valor  $\eta=1$  (ver Fig. 11). Por encima de

En la Fig. 10 se muestra la dependencia de  $V_{zz}$  con la temperatura en las muestras medidas con  $^{181}\text{Ta}$  y  $^{111}\text{Cd}$ . Se observa que a temperatura ambiente  $V_{zz}(\text{Cd})$  es aproximadamente la mitad de  $V_{zz}(\text{Ta})$ . Esta diferencia podría estar originada por la presencia de las sondas  $\text{Ta}^{+5}$  y  $\text{Cd}^{+2}$ , no sólo por sus distintos radios iónicos ( $r_o(\text{Ta})=0.73$ ,  $r_o(\text{Cd})=0.97$ ) sino también por sus distintas valencias. La presencia de la sonda  $\text{Ta}^{+5}$  contraería localmente la red,

900 K, en la muestra con  $^{181}\text{Ta}$ , el parámetro de asimetría como así también el gradiente de campo eléctrico estático son nulos.

Medidas realizadas por DTA y difracción de rayos X,<sup>31</sup> indican que el compuesto sufre una transición de fase ortorrómbica a tetragonal alrededor de 900 K. Esta temperatura es muy superior a la observada por PAC. Sin embargo nuevas medidas de difracción de rayos X indican un cambio de comportamiento de los parámetros estructurales alrededor de 650 K y otro cambio alrededor de 900 K.<sup>32</sup> Los mismos serán próximamente estudiadas por difracción de neutrones. La existencia de una transición fase a esas temperatura justificaría los cambios en  $V_{zz}$  y  $\eta$  observados por PAC con ambas sondas.



**Figura 11:** Dependencia del parámetro de asimetría con la temperatura en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  medido con (a)  $^{111}\text{Cd}$  y (b)  $^{181}\text{Ta}$ .

En resumen, el valor de  $V_{zz}$  depende de la sonda utilizada para la medida mientras que el parámetro de asimetría es independiente de dicha sonda.

## Referencias

- <sup>1</sup> G. L. Catchen, S. J. Wukitch, E. M. Saylor, W. Huobner y M. Blaskiewicz, *Ferroelectrics* **117**, 175 (1991).
- <sup>2</sup> A. López García, P. de la Presa y A. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **44**, 17, 9708, (1991).
- <sup>3</sup> G. L. Catchen, T. M. Rearick y D. G. Scholom, *Phys. Rev. B* **49**, 318 (1994).
- <sup>4</sup> G. L. Catchen, T. M. Rearick, E. F. Hollinger, D. W. Esh y J. M. Adams, *Ferroelectrics* **156**, 239 (1994).
- <sup>5</sup> G. L. Catchen, E. F. Hollinger y T. M. Rearick, *Z. Naturforsch* **51 a**, 411 (1996).
- <sup>6</sup> J. P. Sokoloff, L. L. Chase and D. Rytz, *Phys. Rev. B* **38**, 597, (1988).
- <sup>7</sup> G. Fabricius, E. Peltzer, O. Rodríguez, P. de la Presa, A. Ayala y A. López García. *Phys. Rev. B* **55**, 164 (1997).
- <sup>8</sup> G. V. Lewis y C. R. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 89 (1986)
- <sup>9</sup> T. Varnhorst, O. F. Schirmer, H. Kröse, R. Scharfschwerdt y Th. W Kool, *Phys. Rev. B* **53**, 116 (1996).
- <sup>10</sup> C. Lee, J. Yahia y J. L. Brebner, *Phys. Rev. B* **3**, 2525 (1971).
- <sup>11</sup> G. L. Catchen, S. J. Wukitch, D. M. Spaar y M. Blaszkiewicz, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 1885.
- <sup>12</sup> A. Ayala, Tesis Doctoral, UNLP, 1995.  
A. Ayala and A. López-García, *Hyp. Int. C* **1**, 364 (1996).
- <sup>13</sup> J. P. Sokoloff, L. L. Chase and D. Rytz, *Phys. Rev. B* **38**, 597 (1988)
- <sup>14</sup> M. Forker, W. Herz, D. Simon y S. C. Bedi, *Phys. Rev. B* **51**, 15994 (1994).
- <sup>15</sup> W. E. Evenson, J. A. Gardner, R. Wrang, H. T. Su y A. G. McKale, *Hyp. Interactions* **62**, 283 (1990).
- <sup>16</sup> I. J. Baumvol, A. Vásquez, J. Martínez y F. C. Zawislak, *Phys. Stat. Sol. B* **79**, K65 (1977).
- <sup>17</sup> M. Forker, W. Herz y D. Simon, *Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res. A* **337**, 534 (1994).
- <sup>18</sup> A. G. Marshall y C. F. Meares, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1226.
- <sup>19</sup> A. Baudry y P. Boyer, *Hyp. Int.* **25**, 803 (1987).
- <sup>20</sup> P. de la Presa y A. López García, *Radiation Effects and Deffects in Solids* **140**, 141 (1997).

- 
- <sup>21</sup> A. Dwivedi y A. N. Cormak (J. of Solid State Chemistry **79**, 218 (1989).
- <sup>22</sup> H. J.A. Koopmans, G. M. H. van de velde y P. J. Gellings, Acta Crystallogr. C **39**, 1323 (1983).
- <sup>23</sup> M. D. Mathews, E. B. Mirza y A. C. Momin, J. Mat. Science Letter **10**, 305 (1991).
- <sup>24</sup> D. de Ligny y P. Richert, Phys. Rev. **B53**, 3013 (1996).
- <sup>25</sup> M. D. Mathews, E. B. Mirza y A. C. Momin, J. Mat. Science Letter **10**, 305 (1991).
- <sup>26</sup> A. Hoffman, Z. Phys. Chem. **28**, 74 (1935).
- F. Jona y G. Shirane, *Ferroelectric Crystal, International Series of Monographs on Solid State Physics*, (Pergamon, Oxford, 1962) Chap. V.
- <sup>27</sup> M. Forker, Nucl. Instr. and Meth. **106**, 121 (1973).
- Alejandro Ayala, Tesis Doctoral, UNLP, 1995.
- <sup>28</sup> S. Sasaki, C. T. Prewitt J. D. Bass, Acta Cryst. **C43**, 1668 (1987).
- <sup>29</sup> "High temperature studies of SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub> using x-ray powder diffraction and perturbed-angular-correlation spectroscopy" Silvia L. Cuffini, Juan A. Guevara, Yvonne P. Mascarenhas, Patricia de la Presa, Alejandro Ayala y Alberto López-García, enviado a publicar a Phys. Rev. B.
- <sup>30</sup> "High temperature phase transition of SrRuO<sub>3</sub> and SrHfO<sub>3</sub>: X-ray diffraction and PAC spectroscopy", J. A. Guevara, S. L. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, P. de la Presa, A. Ayala y A. López-García. Enviado a publicar a Phys. Rev. B
- <sup>31</sup> V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko y L. M. Lopato, Neorganicheskie Materialy, **24**, 2027 (1988).
- <sup>32</sup> S. Cuffini, comunicación privada.

## Capítulo VII: Daño producido por irradiación e impurezas generadas por implantación

En este capítulo discutiremos los defectos producidos por la irradiación con neutrones térmico en los compuestos  $AHfO_3$  y la generación de impurezas debido a la implantación con iones y al tratamiento térmico de los compuestos.

### 7.1 Daño por irradiación con neutrones térmicos

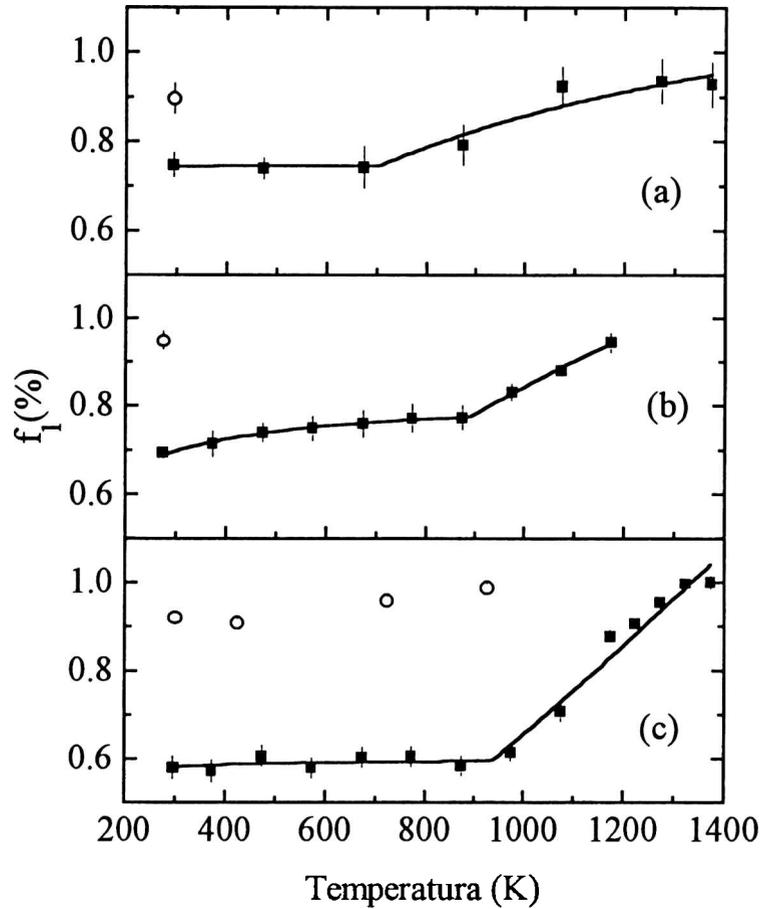
Cuando los compuestos  $AHfO_3$  ( $A=Ca, Sr, Ba$ ) son irradiados con neutrones térmicos, se observa un sitio que llamaremos *sitio de defecto*.<sup>1,2,3</sup> Este sitio de defecto se manifiesta a través de la atenuación de la anisotropía de tiempo cero,  $A_{22}(0)$ . La evolución térmica de  $A_{22}(0)$  es irreversible:  $A_{22}(0)$  toma valores bajos cuando la muestra es medida inmediatamente después de su irradiación, se incrementa con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo y luego mantiene este valor independientemente de la temperatura. Como ya hemos comentado, a partir de las Ecs. 3-III, 4-III y 5-III, puede obtenerse la población  $f_3$  que representa a este sitio de defecto.

Cuando existe una perturbación muy fuerte, como por ejemplo, altas frecuencias con  $\delta \neq 0$  o relajaciones muy rápidas, la correspondiente función de perturbación  $G_{22}^i(t)$  se anula rápidamente, originando que la anisotropía efectiva  $A_{22}^{eff}$  observada sea menor que la anisotropía experimental esperada. Por recocido,  $A_{22}^{eff}$  tiende con la temperatura al valor experimental esperado y la población relativa de este sitio se transforma en la población  $f_1$  correspondiente al sitio regular. Sea  $f_1(T)$  la función que representa la concentración de equilibrio a una temperatura  $T$  y supongamos que se transforma según un proceso tipo Arrhenius:

$$f(T) = f_0 e^{-E/kT}$$

Como podemos observar en la Fig. 1 el proceso de transformación del sitio de defecto al sitio regular parece ocurrir en dos etapas: en la primera el proceso de

transformación es relativamente lento, y por encima de cierta temperatura comienza la segunda etapa donde el proceso es rápido. El ejemplo más notable es el compuesto  $\text{CaHfO}_3$  donde la población  $f_1$  es prácticamente constante hasta determinada temperatura, para luego aumentar en un corto rango de temperaturas.



**Figura 1:** Dependencia de la población  $f_1$  con la temperatura en las muestras medidas con  $^{181}\text{Ta}$ : (a)  $\text{BaHfO}_3$ , (b)  $\text{SrHfO}_3$  y (c)  $\text{CaHfO}_3$ . Los círculos blancos representan las medidas realizadas después de la medida a la mayor temperatura.

Para representar matemáticamente este proceso físico planteamos la siguiente ecuación:

$$f_1(T) = \begin{cases} (1 - f_0) + f_0 e^{-E_1/kT}, & T < T_1 \\ (1 - f_0) + f_0 e^{(E_2 - E_1)/kT_1} e^{-E_2/kT}, & T > T_1 \end{cases} \quad (1)$$

donde  $f_0$  representa la población relativa en sitio de defecto a  $T=0$  K,  $T_1$  es la temperatura a la que se activa el segundo proceso, y  $E_1$  y  $E_2$  representan las energías de activación de cada uno de los procesos.

Debido a la falta de puntos experimentales por debajo de temperatura ambiente, hemos supuesto que la temperatura a la cual se activa el primer proceso es  $T=0$  K, esto nos llevará a sobrestimar la energía de activación  $E_2$ .

Los valores obtenidos de este ajuste están dados en la tabla 1.

	$f_1(\%)(TA)$	$T_1(K)$	$E_1$ (meV)	$E_2$ (meV)
BH	75 <sub>3</sub>	704 <sub>113</sub>	-	55 <sub>17</sub>
SH	70 <sub>1</sub>	888 <sub>11</sub>	9 <sub>1</sub>	120 <sub>7</sub>
CH	58 <sub>3</sub>	933 <sub>16</sub>	-	232 <sub>11</sub>

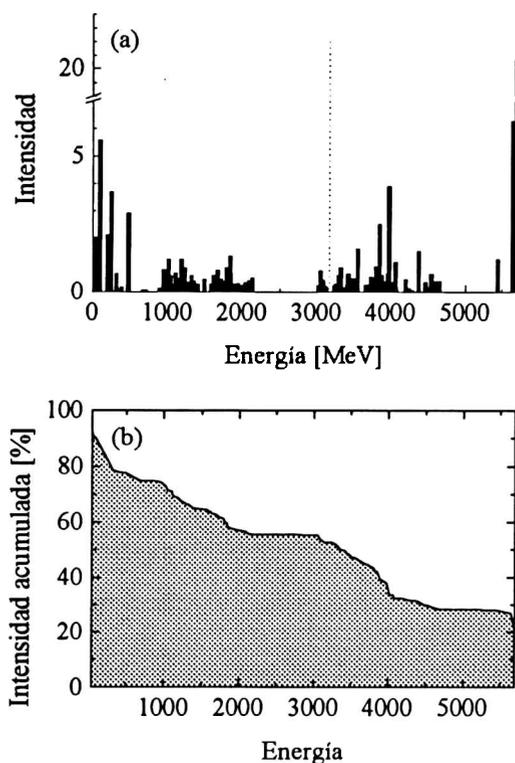
**Tabla 1:** Población  $f_1$  a temperatura ambiente, temperatura de activación del segundo proceso, y energías de activación obtenidas a partir de la Ec. (1).

La Ec. (1) ha sido utilizada para los tres compuestos; sin embargo, tanto para el compuesto  $BaHfO_3$  como para el compuesto  $CaHfO_3$  puede considerarse que el único proceso involucrado es el caracterizado con energía de activación  $E_2$ . En la Fig. 1 puede observarse que  $f_1$  es prácticamente constante hasta la temperatura  $T_1$ . Además, al obtener la energía de activación  $E_1$ , hemos extrapolado los resultados a  $T=0$  K suponiendo que los puntos experimentales siguen el mismo comportamiento que a temperatura ambiente.

Este efecto de recuperación de la anisotropía en dos etapas ha sido observado previamente en  $BaTi_xH_{(1-x)}O_3$ .<sup>4</sup> En este compuesto los procesos que ocurren a bajas temperaturas involucran energías de activación menores que 10 meV, mientras que en los procesos a altas temperaturas estas energías son menores que 100 meV. Aunque en nuestro caso las energías de activación para el compuesto  $CaHfO_3$  y el compuesto  $SrHfO_3$  superan los 100 meV, las mismas están sobrestimadas.

Lo primero que descartaremos es que este *sitio de defecto* sea originado por granos de muestra sin reaccionar, pues todo el proceso de recuperación de la anisotropía ocurre a temperaturas muy inferiores a la temperatura de síntesis de los compuestos.

Consideremos qué ocurre cuando los compuestos son irradiados con neutrones térmicos. La energía de los neutrones térmicos es del orden de los 25 meV, esta energía no sería suficiente para producir defectos. Cálculos de formación de defectos en BaTiO<sub>3</sub> y CaZrO<sub>3</sub> indican que las energías de formación de los mismos son superiores a 1 eV.<sup>5</sup>



**Figura 2:** (a) Intensidad de la radiación gama emitida por el <sup>181</sup>Hf. La línea de puntos corresponde al promedio pesado de las energías. (b) Intensidad acumulada en función de la energía.

La atenuación de la anisotropía de tiempo cero es originada por un factor de perturbación que decae en un tiempo menor que 1 ns. La frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  correspondiente es mayor que 1000 Mrad/seg. Para el caso del compuesto SrHfO<sub>3</sub>, esta frecuencia cuadrupolar es casi 50 veces la frecuencia cuadrupolar correspondiente al sitio regular. La energía de retroceso de Hf es suficiente para producir defectos puntuales; sin embargo, un defecto como una vacancia o un sitio intersticial no pueden producir un gradiente de campo eléctrico tan intenso.

La sonda Ta<sup>5+</sup> actúa como una impureza en AHfO<sub>3</sub> reemplazando al ión Hf<sup>4+</sup>. Podemos suponer que se produce un estado de impureza tipo n en la banda prohibida,

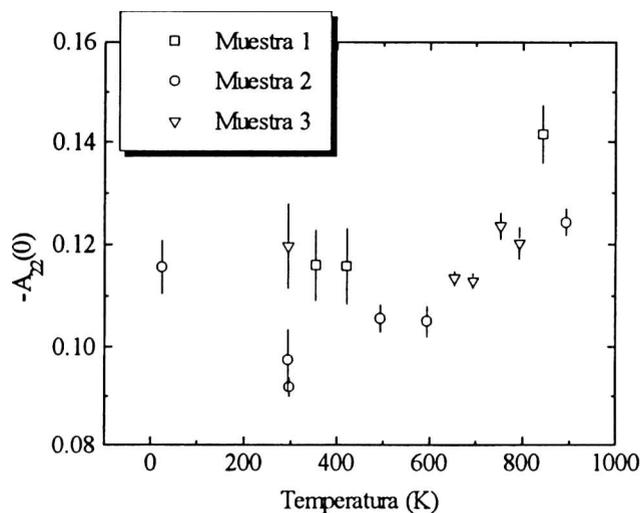
Como hemos descrito en el Capítulo III, cuando el <sup>180</sup>Hf captura un neutrón queda en un estado excitado, y decae a través de emisión  $\gamma$  en un amplio rango de energías con distintas intensidades (ver Fig. 2). La energía de retroceso que recibe el núcleo al emitir el rayo  $\gamma$  de mayor energía es de 95 eV, y si consideramos el rayo gama promedio, esta energía es de 30 eV. Con energías de tal orden, es factible producir diverso tipo de estructuras de defectos en estos compuestos.

y si existiera un acoplamiento entre este estado localizado y el defecto producido por el decaimiento gama del estado excitado del  $^{181}\text{Hf}$ , éste acoplamiento sería capaz de producir intensos gradientes de campo eléctricos.

Considerando las energías de activación del segundo proceso  $E_2$ , vemos que estas energías son del orden de las energías involucradas en los procesos de transición entre estados de impureza en la banda prohibida. Estos estados corresponden a electrones atrapados en las proximidades de la impureza. Es posible que estos electrones mantengan la estabilidad del defecto hasta que, por efectos térmicos, hacen la transición a la banda de conducción y la estructura original se recupera.

Así, tanto las energías involucradas como la intensidad de los gradientes de campo eléctrico estarían de acuerdo con un proceso de acoplamiento entre un estado de impureza y el defecto producido por el decaimiento  $\gamma$  del estado excitado del  $^{181}\text{Hf}$ .

Las medidas en el  $\text{SrHfO}_3$  utilizando como sonda el  $^{111}\text{Cd}$  se realizaron según se ha descrito en el Cap. V. En la Fig. 3 se observa que la dependencia  $A_{22}(0)$  con la temperatura es reversible. Así la atenuación de la anisotropía de tiempo cero a bajas temperaturas tiene un origen totalmente distinto al descrito anteriormente. Aunque las medidas en el  $\text{BaHfO}_3$  también han sido realizadas diacrónicamente, no disponemos de la suficiente cantidad de puntos como para asegurar que el proceso sea reversible.



**Figura 3:** Dependencia de  $A_{22}(0)$  con la temperatura en el compuestos  $\text{SrHfO}_3$  medido con  $^{111}\text{Cd}$ .

## 7.2 Formación de impurezas por implantación

En las muestras implantadas con  $^{111}\text{In}$ , luego del recocido a 1673 K, existen dos interacciones, que hemos llamado interacción (2) y (3) (ver Cap. V), cuyos parámetros hiperfinos son similares tanto en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  como en el compuesto  $\text{BaHfO}_3$ . Esto implica que la existencia de estas interacciones es independiente de la presencia del catión A.

El  $\text{CdHfO}_3$  ha sido medido por Baumvol et al.<sup>6</sup> tanto en el sitio del Cd como en el sitio del Hf. Para medir el sitio A, los autores prepararon  $\text{CdHfO}_3$  e irradiaron con neutrones térmicos para producir la reacción  $^{110}\text{Cd}(n,\gamma)^{111\text{m}}\text{Cd}$ , que decae a  $^{111}\text{Cd}$ . Dada la corta vida medida del padre radiactivo ( $T_{1/2}=49$  min) sólo se reportan valores a temperatura ambiente. Las medidas en el sitio B se realizaron con  $^{181}\text{Ta}$ , estudiándose la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura. Los autores reportan una posible transición de fase alrededor de 880 K.

En la tabla 2 se muestra los parámetros hiperfino del  $\text{CaHfO}_3$  en el sitio A medido por Baumvol y los parámetros de la interacción (2) correspondiente a los compuestos  $\text{SrHfO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$ .

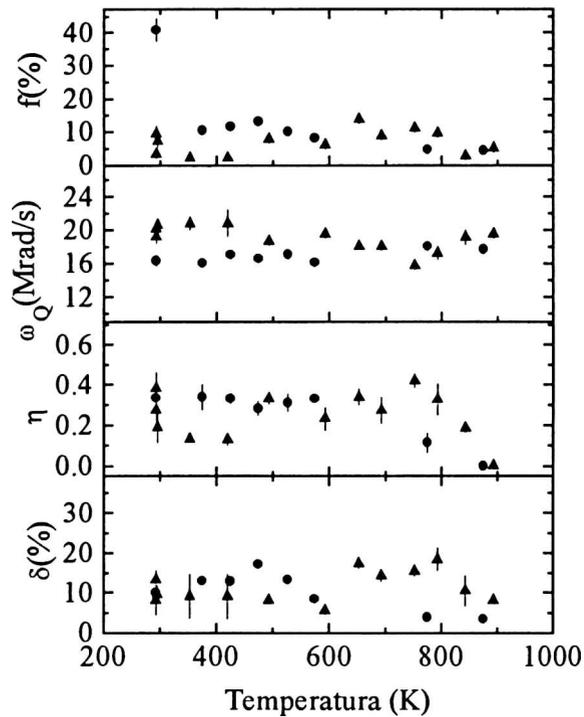
	$\text{CdHfO}_3$	$\text{SrHfO}_3$	$\text{BaHfO}_3$
$V_{zz}$ ( $10^{17}$ V/cm <sup>2</sup> )	6.1 <sub>2</sub>	6.4 <sub>1</sub>	6.2 <sub>1</sub>
$\eta$	0.35 <sub>5</sub>	0.27 <sub>5</sub>	0.29 <sub>7</sub>

**Tabla 2:**  $V_{zz}$  y parámetro de asimetría a TA en  $\text{CdHfO}_3$  medido por Baumvol et al. y los correspondientes parámetros de la interacción (2) en los compuestos  $\text{SrHfO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$ .

La población de esta interacción en los compuesto  $\text{BaHfO}_3$  y  $\text{SrHfO}_3$  es menor que 10%, por lo que dificulta la determinación de los parámetros en función de la temperatura. En la Fig. 4 se muestra la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura de esta interacción en ambos compuestos.

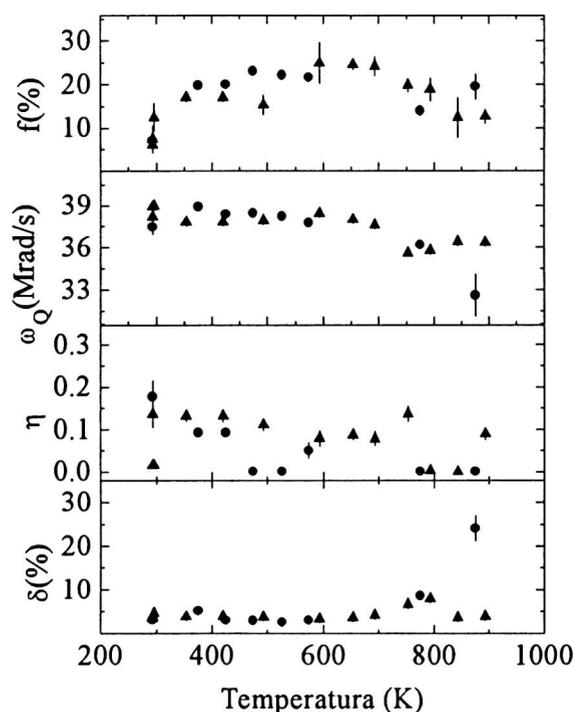
Dada la similitud que existe entre los parámetros hiperfinos del  $\text{CdHfO}_3$  medidos en el sitio del Cd y los parámetros hiperfinos correspondientes a la interacción

(2) en los compuestos  $\text{SrHfO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$ , identificamos esta interacción como la interacción en el sitio del Cd del  $\text{CdHfO}_3$ .



**Figura 4:** Dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura correspondientes a la interacción (2). Los círculos representan los valores obtenidos para el  $\text{BaHfO}_3$  y los triángulos los valores obtenido para el  $\text{SrHfO}_3$ .

Algunas perovskitas con fórmula general  $\text{ABO}_3$  pueden estabilizar en otra estructura llamada ilmenita. El  $\text{CdTiO}_3$  es una de las perovskita que puede estabilizar en fase de ilmenita. Cuando la temperatura de síntesis es superior a 1320 K, el  $\text{CdTiO}_3$  estabiliza en estructura de perovskita ortorrómbicamente distorsionada; cuando se sintetiza por debajo de 1270 K estabiliza en estructura de ilmenita.<sup>7</sup> La estructura de perovskita puede obtenerse a partir de la de ilmenita, y existe un rango de temperaturas donde ambas estructuras coexisten.



**Figura 5:** Dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura correspondientes a la interacción (3) Los círculos representan los valores obtenidos para el BaHfO<sub>3</sub> y los triángulos los valores obtenido para el SrHfO<sub>3</sub>.

El CdTiO<sub>3</sub> estabiliza en estructura de perovskita en el grupo centrosimétrico Pnma, con octaedros inclinados y con parámetros de celda  $a=5.3053 \text{ \AA}$ ,  $b=7.6176 \text{ \AA}$  y  $c=5.4215 \text{ \AA}$ ,<sup>8</sup> con los cationes A en coordinación doce y los B en coordinación seis. En la estructura de ilmenita, el CdTiO<sub>3</sub> estabiliza en el grupo trigonal hexagonal Rb3 con lados de celda  $a=5.2403 \text{ \AA}$  y  $c=14.838 \text{ \AA}$ ,<sup>9</sup> con los cationes A y B en coordinación seis.

El CdTiO<sub>3</sub> ha sido medido por espectroscopía PAC en sus estructuras de ilmenita y perovskita utilizando <sup>181</sup>Ta como sonda.<sup>10</sup> En la estructura de ilmenita  $V_{zz}$  es casi el doble que en la estructura de perovskita, y el parámetro de asimetría es menor que 0.1. Este bajo valor del parámetro de asimetría es consistente con la existencia de un eje de simetría axial en la estructura de ilmenita.

En la Fig. 5 se muestra la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura de la interacción (3) en los compuestos SrHfO<sub>3</sub> y BaHfO<sub>3</sub>. Se observa que

la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  de esta interacción es casi el doble que la de la interacción (2), y que el parámetro de asimetría es menor que 0.15.

Hasta el momento no tenemos conocimiento que el  $\text{CdHfO}_3$  estabilice en fase de ilmenita. Sin embargo, considerando que:

- la interacción (3), al igual que la interacción (2), es independiente de la presencia del catión A,

- la relación existente entre los parámetros hiperfinos de la interacción (2) y (3) es similar a la relación que existe entre los parámetros hiperfinos de las estructuras de perovskita e ilmenita en el  $\text{CdTiO}_3$ ,

Entonces la interacción (3) podría deberse a sondas en  $\text{CdHfO}_3$  estabilizado en estructura de ilmenita.

## Referencias

---

<sup>1</sup> P. de la Presa y A. López García, *Radiation Effects and Defects in Solids* **140**, 141 (1997).

<sup>2</sup> "Temperature Dependence of Hyperfine Parameters and Defects Produced by Neutron Irradiated in  $\text{SrHfO}_3$ " P. de la Presa, A. Ayala y A. López García, enviado a publicar a *Phys. Rev. B*.

<sup>3</sup> A. López García, P. de la Presa y A. Rodríguez, *Phys. Rev. B* **44**, 17, 9708, (1991).

<sup>4</sup> A. Ayala, Tesis Doctoral, Univ. Nac. de La Plata, 1995.

<sup>5</sup> G. V. Lewis y C. R. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 89 (1986).

Anurag Dwivedi y A. N. Cormack, *J. Solid State Chem.* **79**, 218 (1989).

<sup>6</sup> I. J. R. Baumvol, F. C. Zawislak, R. N. Saxena y L. C. Jahnle, *Hyp. Int.* **4**, 615 (1978).

<sup>7</sup> F. Jona y G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, (MacMillan, New York, 1962), 152.

<sup>8</sup> S. Sasaki, C. T. Prewitt J. D. Bass, *Acta Cryst.* **C43**, 1668 (1987).

<sup>9</sup> *X-ray Power Diffraction Files*, 1989, ed. por W. F. McClure (JCPDS International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, 1989), Vol. 29, registro 277.

<sup>10</sup> G. L. Catchen, S. J. Wukitch, D. M. Spaar y M. Blaszkievicz, *Phys. Rev. B* **42**, 1885 (1990).

## Capítulo VIII: Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado los compuestos  $A\text{HfO}_3$  ( $A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) a través de espectroscopía de rayos X y de correlaciones angulares perturbadas.

Por difracción de rayos X hemos resuelto la estructura cristalina a temperatura ambiente del compuesto  $\text{SrHfO}_3$ , determinando que la misma es ortorrómbica y perteneciente al grupo espacial  $\text{Pnma}$ . Se determinaron las posiciones atómicas del compuesto  $\text{CaHfO}_3$ , se estudió la dependencia de los parámetros de celda y del volumen de celda con la temperatura determinando que el coeficiente de dilatación térmica vale  $b=3.2_2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$ . También se verificó que el compuesto  $\text{BaHfO}_3$  es cúbico a temperatura ambiente.

Con la técnica de correlaciones angulares perturbadas hemos determinado que:

- en los compuestos  $\text{SrHfO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$ , preparados por reacción de estado sólido, está presente un gradiente de campo eléctrico fluctuante,
- las energías de activación, asociadas a los proceso de fluctuación, son del orden de las energías de activación de estados donores,
- el gradiente de campo eléctrico fluctuante puede ser originado por la dinámica de dichos estados donores,
- estos estado están asociados a la presencia de vacancias de oxígeno, y estas vacancias pudieron ser originadas durante la preparación de la muestra,
- por comparación del compuesto  $\text{CaHfO}_3$  con el compuesto  $\text{CaZrO}_3$ , la formación de vacancias de oxígenos es energéticamente desfavorable y esto explica la ausencia de efectos dinámicos en el compuesto  $\text{CaHfO}_3$ ,
- la dependencia del gradiente de campo eléctrico con la temperatura en el compuesto  $\text{SrHfO}_3$  indicaría la existencia de dos posibles transiciones de fases en este compuesto, y la fase de alta temperatura se correspondería con una estructura cúbica,
- los compuestos  $\text{CaHfO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$  no presentan transiciones de fases en todo el rango de temperaturas estudiado,

- la dependencia del gradiente de campo eléctrico con la temperatura en el compuesto  $\text{CaHfO}_3$  es lineal en el rango 300 - 1400 K,
- el alto valor del parámetro de asimetría medido en estos compuestos y que se observa comúnmente en las perovskitas centrosimétricas, es originado por la inclinación de los octaedros de oxígenos,
- la presencia de la sonda utilizada para la medida afecta principalmente a la componente  $V_{zz}$  del gradiente de campo eléctrico pero no al parámetro de asimetría,
- el retroceso del  $^{180}\text{Hf}$  debido a la activación con neutrones térmicos produce defectos o estados de impureza originando un defecto complejo el cuál es removido por tratamientos térmicos,
- la implantación con iones  $^{111}\text{In}$  que decae a  $^{111}\text{Cd}$  y el tratamiento térmico realizado en los compuestos  $\text{SrHfO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$ , produce  $\text{CdHfO}_3$  que se presenta en dos estructuras: estructura de perovskita y de ilmenita.

## Agradecimientos

Este trabajo no sería completo si no agradeciera a toda la gente que durante estos años ha estado a mi lado en una u otra forma,

a mi jefe, por el apoyo incondicional que me ha brindado, dándome piedra libre para mis emprendimientos,

al Dr. José. L. Alessandrini, que me enseñó a ser docente,

a mi amigos del laburo, Ale, Rover y Gabriel, con los que he compartido por años este boliche y con los que me he trensado en largas discusiones de fisica, de política o de convivencia..., a Silvana y a Silvia que han hecho fuerza conmigo para que esto saliera,

a mis amigos, la Negra, Mónica, Luis, Willy, Ofe...y la lista podría continuar por varias páginas, todos ellos se han convertido en mi familia desde que salí de Bahía Blanca para estudiar aquí, brindándome su afecto durante estos años,

a mi familia, porque a pesar de los kilómetros que nos separaron, siempre han estado conmigo, apoyándome para que no aflojara,

a Pepe, que soportó los peores momentos de esta tesis, mi angustia, mi ansiedad, mi mal humor..., leyó y corrigió una y otra vez el manuscrito para que fuera legible, gracias mi amor y te tengo una buena noticia.... terminé!