

## Determinación de los parámetros hiperfinos en función de la temperatura en la solución sólida $\text{BaTiO}_3/\text{BaHfO}_3$

Roberto E. Alonso, Patricia de la Presa, Alejandro Ayala y Alberto López García

Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata  
C.C. 67, 1900 La Plata, República Argentina  
e-mail: [alonso@fisica.unlp.edu.ar](mailto:alonso@fisica.unlp.edu.ar)

### Resumen

Dentro del grupo de las perovskitas de fórmula  $\text{ABO}_3$ , la sustitución del catión del sitio B por otro del mismo grupo químico puede alterar fuertemente sus propiedades dieléctricas. En esta contribución presentamos los resultados de un estudio sistemático de la solución sólida  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{(1-x)}\text{O}_3$  en su fase paraeléctrica para  $x = 0.70, 0.50, 0.30, 0.10$  y  $0.05$ . Las muestras fueron preparadas por recocido de mezclas de los óxidos primarios correspondientes a 1300K y caracterizadas por análisis XRD. Luego fueron obtenidos los parámetros hiperfinos en  $^{181}\text{Ta}$  ocupando sitios B en función de la temperatura para cada concentración. La interacción cuadrupolar eléctrica observada refleja la distorsión de la distribución electrónica alrededor de las sondas. Los resultados son analizados en términos de la concentración de Hf.

### Abstract

In the family of the perovskite-type compounds  $\text{ABO}_3$ , the substitution of the cation B by another one of the same chemical group can strongly alter the electric properties of the compounds. In this work we present the experimental results obtained on the solid solution  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{(1-x)}\text{O}_3$  in the paraelectric phase for  $x = 0.70, 0.50, 0.30, 0.10$  and  $0.05$ . The samples were obtained for the solid state reaction method, and characterized by x-ray diffraction analysis. Then, the hyperfine parameters on the probe  $^{181}\text{Ta}$  occupying B sites as a function of temperature for each concentration were obtained. The static quadrupole interactions observed are analyzed in terms of Hf concentration.

### Introducción

$\text{BaTiO}_3$  y  $\text{BaHfO}_3$  pertenecen al bien conocido grupo de compuestos de las perovskitas.  $\text{BaTiO}_3$  es un material ferroeléctrico muy estudiado por distintas técnicas que presenta la siguiente serie de transiciones de fase: cúbico - tetragonal - ortorrómbico-romboédrico al bajar la temperatura. Por otro lado,  $\text{BaHfO}_3$  sólo presenta la estructura ideal de perovskita cúbica  $\text{ABO}_3$  por encima de temperatura ambiente. La sustitución progresiva de Ti por Hf en  $\text{BaTiO}_3$  produce cambios en el diagrama de fases: un menor intervalo de estabilidad de cada fase más una disminución de las temperaturas de transición. Para  $x$  (concentración de Ti)  $< 0.75$  cristalográficamente la solución sólida presenta estructura cúbica por encima de RT.

Este sistema ya fue estudiado en la zona rica en Ti por varios autores, donde la solución BTH todavía presenta propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente. Para dicho rango de concentraciones ( $x > 0.75$ ) el EFG tiene las siguientes características:  $V_{zz}$  disminuye y luego aumenta, y la asimetría y el desorden aumentan con la concentración. En

función de la temperatura  $V_{zz}$  muestra el cambio de fase de ferroeléctrico a paraeléctrico hasta  $x \sim 0.85$ . Para  $x = 0.8$  no hay señal de dicha transición.

En cambio la asimetría del EFG es constante. El desorden aumenta con la temperatura para  $x < 0.85$  y es prácticamente constante para  $x = 0.80$ . El comportamiento de los EFG medidos fue explicado en términos del modelo de ocho sitios<sup>1</sup>.

En esta contribución presentamos un estudio de los parámetros hiperfinos de  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{(1-x)}\text{O}_3$  usando espectroscopía PAC para concentraciones  $x < 0.75$ . A través de esta técnica determinamos la dependencia de la concentración y temperatura del gradiente de campo eléctrico (GCE) alrededor de las sondas  $^{181}\text{Ta}$ . El GCE da información de la distribución de cargas alrededor de las sondas, en este caso, en el sitio B.

### Experimental

En el presente trabajo muestras de  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{(1-x)}\text{O}_3$  fueron preparadas para  $x = 0.7, 0.5, 0.3, 0.1$  y  $0.05$ . Las muestras fueron

obtenidas por mezclas en proporciones estequiométricas de BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y HfO<sub>2</sub>, comprimidos en pastillas y recocidos a 1573 K durante 5 h. Luego las muestras fueron caracterizadas por análisis XRD<sup>2</sup>. En la figura 1 mostramos los espectros de rayos X para diferentes concentraciones preparadas.

x-(1-x)	10-90	30-70	50-50	70-30
a [Å]	4.154 <sub>2</sub>	4.118 <sub>9</sub>	4.089 <sub>1</sub>	4.055 <sub>5</sub>

Tabla I, constantes de red en función de la concentración de Ti-Hf.

En la Tabla I pueden verse los parámetros de red en función de la concentración. Los espectros fueron ajustados con simetría Pm3m.

Para activar la sonda CAP <sup>181</sup>Ta, las muestras así preparadas fueron irradiadas con neutrones térmicos, de manera de producir la reacción <sup>180</sup>Hf - <sup>181</sup>Hf. <sup>180</sup>Hf es un isótopo natural del Hf con una abundancia del 35%. Dicho isótopo decae a <sup>181</sup>Ta.

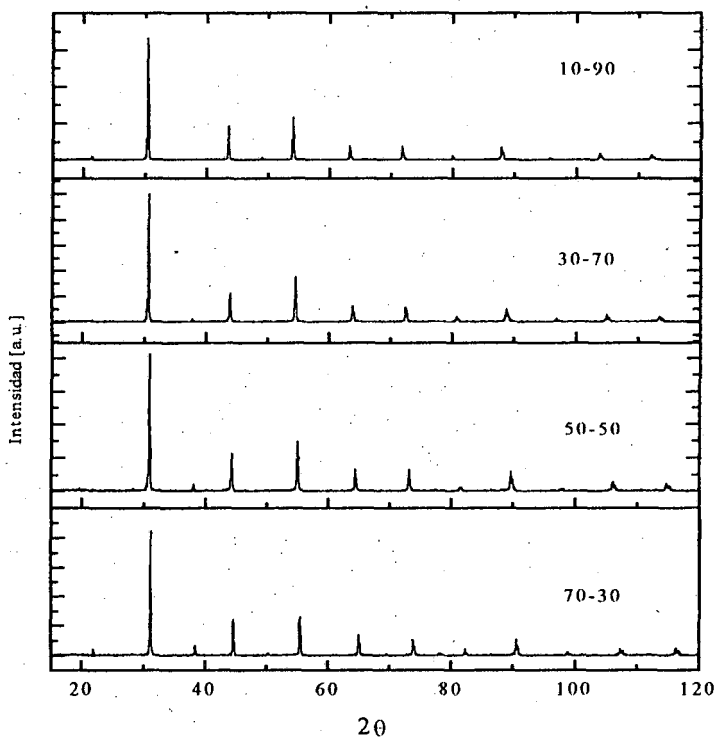


Figura 1: Difractogramas obtenidos para x=0.70, 0.50, 0.30 y 0.10.

### Técnica CAP

La espectroscopía CAP determina la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear de un núcleo sonda apropiado y el gradiente de campo eléctrico que existe en el sitio ocupado por la sonda<sup>3</sup>[2]. Como resultado del ajuste de los datos experimentales son obtenidos para cada sitio ocupado por sondas con diferente entorno: V<sub>zz</sub>, la componente mayor del tensor GCE en el sistema de ejes principales, el parámetro de asimetría  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  y  $\delta$ . Este último parámetro está relacionado con las fluctuaciones del valor de

V<sub>zz</sub> en distintos sitios alrededor de un valor central producidos por distorsiones de la red cristalina. El modelo asume para esta fluctuación una distribución Lorentziana con ancho relativo  $\delta$ .

La espectroscopía PAC mide las coincidencias de dos radiaciones en cascadas para ángulos  $\theta$  determinados y durante el tiempo t de vida de la sonda en el estado intermedio. Se define el cociente

$$R(t) = 2 * [C(180, t) - C(90, t)] / [C(180, t) + 2C(90, t)]$$

que es proporcional a la función de precesión del spin nuclear.  $C(\theta, t)$  es la cantidad de cuentas acumuladas para el ángulo  $\theta$  al tiempo  $t$ .

Además

$$R(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t)$$

donde  $i$  es el número de sitios y

$$G_{22}^i(t) = \sigma_0 + \sum \sigma_n \cos \omega_n t e^{-\delta \omega_n t}$$

para una interacción cuadrupolar estática, donde  $\omega_n$  es proporcional a  $\omega_q$  y  $\eta$ , los  $\sigma$  son funciones de  $\eta$ , y

$$\omega_q = 2 \cdot \pi \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz} / 4 \cdot I \cdot (2I - 1) \cdot h$$

Los espectros obtenidos para estos compuestos muestran que las curvas de precesión de spin son originadas por una

perturbación cuadrupolar estática, asimétrica y desordenada

### Resultados y discusión

Los espectros de rayos X muestran que los compuestos tienen estructura cúbica. El corrimiento de las líneas hacia ángulos menores a medida que aumenta la concentración de Hf, refleja el aumento de la constante de red. Este efecto es debido al mayor radio atómico del Hf.

En la figura 2 se observa la variación de los parámetros hiperfinos en función de la concentración a temperatura ambiente. La frecuencia cuadrupolar disminuye con el aumento de la proporción de hafnio, mientras que  $\eta$  y  $\delta$  permanecen constantes. Estos resultados indicarían que el Hf reduce la interacción pero no cambia la distorsión ni el desorden.

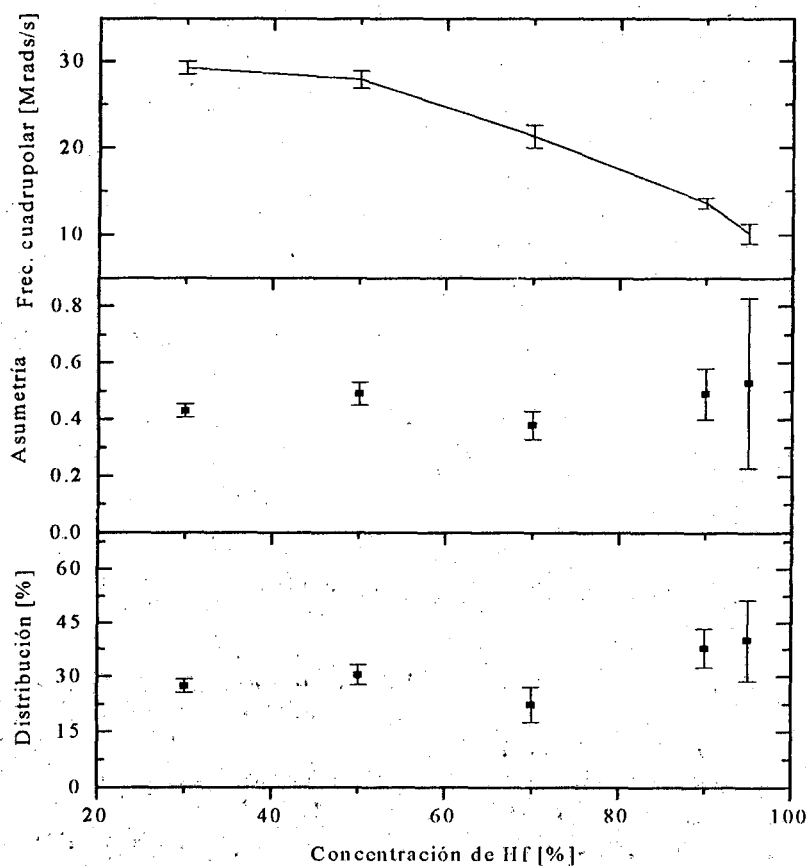
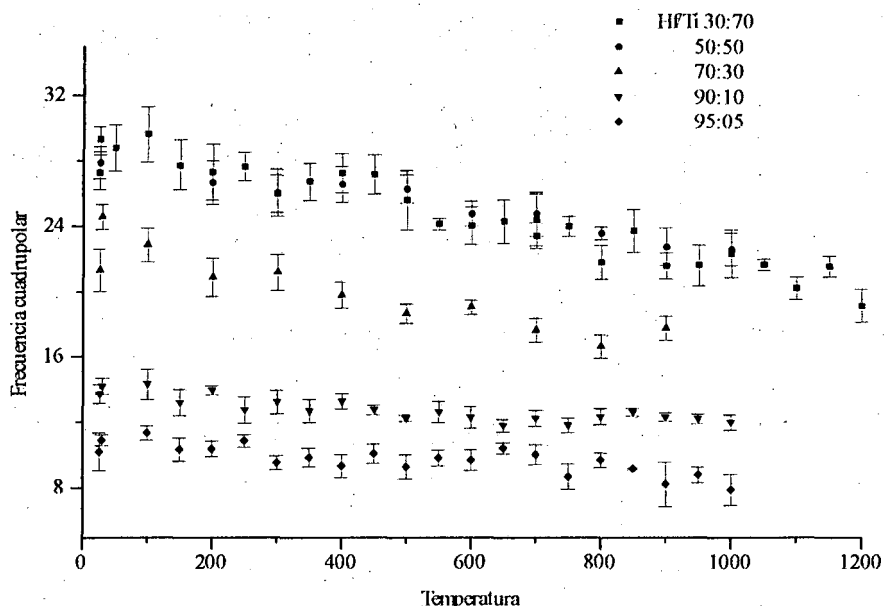


Figura 2: Parámetros hiperfinos obtenidos a RT en función de la concentración de Hf.

En la figura 3 pueden verse la frecuencias cuadrupolares obtenidas en función de la temperatura para los distintos valores de la concentración  $x$ . Para cada una de ellas la sonda CAP  $^{181}\text{Ta}$  ocupa un solo sitio cristalográfico. Para cada valor de  $x$ , el parámetro de asimetría  $\eta$  es cercano a 0.5. Este no varía con la concentración ni con la temperatura. Lo mismo ocurre con el parámetro de distribución delta, el

cual es cercano a 0.45 (45%) y se mantiene constante. La mayor dependencia con la concentración es observada en el parámetro frecuencia cuadrupolar, el cual disminuye continuamente con  $x$ . Para estos compuestos que presentan simetría cúbica la frecuencia cuadrupolar debería ser cero debido a las operaciones de simetría puntuales. Sin embargo, el desorden en la sub-red B introducida por la



**Figura 3: Dependencia de la frecuencia cuadrupolar con la temperatura para distintas concentraciones en  $\text{BaTiO}_3/\text{BaHfO}_3$ .**

distribución al azar de cationes Hf o Ti produce un valor no nulo de este parámetro<sup>4</sup>. La variación de los parámetros hiperfinos con la temperatura es nuevamente mas marcada para la frecuencia cuadrupolar. Esta disminuye continuamente al elevar la temperatura. Esta disminución del GCE en el sitio B con la temperatura es comúnmente asociado con la disminución de la densidad local de carga en ese sitio debido a la expansión térmica de la red. Por otro lado la variación de  $V_{zz}$  con la temperatura para las distintas concentraciones medidas es lineal, observándose que los materiales ricos en Hf dicha variación es muy pequeña. Este

resultado indica que la disminución del parámetro de red también es afectada por la sustitución de Ti por Hf.

### Referencias

- <sup>1</sup> Alejandro Ayala, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata.
- <sup>2</sup> Program DBWS-9006 for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron powder diffraction patterns, A. Sakthivel and R. A. Yung, 1991.
- <sup>3</sup> Frauenfelder, H., Steffen, R., Perturbed Angular Correlations, Edts. K.Karlson, E.
- <sup>4</sup> J.M.Adams and G. L. Catchen, Mat. S. and Eng. **B15** (1992), p.209.