

T 124

21 OCT 2003

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA

***“Estudio del Gradiente de Campo  
Eléctrico en Perovskitas en Fase Cúbica”***

Roberto Emilio Alonso

Tesis Doctoral

Director: Dr. Alberto López García

Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas

Mayo de 1998

# Índice

Introducción

1

## Capítulo I: Estructura y transformaciones de fase en perovskitas

1.1 Estructura Cristalográfica.

1.2 Transiciones de fase desplazáticas. Ferroelectricidad y Antiferroelectricidad.

1.3 Transformaciones de fase dinámicas: el modelo de los "Ocho Sitios".

Interpretación de la ferroelectricidad como un proceso estocástico.

Referencias

## Capítulo II Teoría de la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas.

2.1 Introducción.

2.2 Teoría y modelos sobre Correlaciones Angulares Perturbadas.

2.3 Interacción cuadrupolar eléctrica.

2.4 Variación de los campos debido a imperfecciones de red.

2.5 Interacción cuadrupolar eléctrica dependiente del tiempo.

Referencias

## Capítulo III Dispositivos electrónicos y algoritmos experimentales

3.1 Introducción.

3.2 La sonda  $^{181}\text{Ta}$ .

3.3 Dispositivos electrónicos.

3.4 Análisis de los espectros de coincidencias.

3.5 Obtención de datos y tratamiento de resultados en un experimento PAC.

Referencias

## Capítulo IV: Métodos de Preparación de Muestras y Caracterización por RX.

4.1 Introducción.

4.2 La Familia  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$ .

4.3 El BaHfO<sub>3</sub>.

4.4 El SrHfO<sub>3</sub>

Referencias

## Capítulo V: Resultados de espectroscopia PAC en BaTi<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>.

5.1 Introducción

5.2 El BaTi<sub>0.70</sub>Hf<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>.

5.3 BaTi<sub>0.50</sub>Hf<sub>0.50</sub>O<sub>3</sub>.

5.4 BaTi<sub>0.30</sub>Hf<sub>0.70</sub>O<sub>3</sub>.

5.5 BaTi<sub>0.10</sub>Hf<sub>0.90</sub>O<sub>3</sub>.

5.6 BaTi<sub>0.05</sub>Hf<sub>0.95</sub>O<sub>3</sub>.

5.7 Análisis de los datos y comparación con las medidas para  $x > 0.70$ .

Referencias

## Capítulo VI: Interacciones Hiperfinas en SrHfO<sub>3</sub> y BaHfO<sub>3</sub>.

6.1 Introducción.

6.2 El SrHfO<sub>3</sub>.

6.3 Conclusiones sobre SrHfO<sub>3</sub>.

6.4 El BaHfO<sub>3</sub>.

6.5 Conclusiones sobre el BaHfO<sub>3</sub>.

Referencias

## Capítulo VII: Estudio PAC de PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub> para concentraciones ricas en Zr.

7.1 Introducción

7.2 Análisis PAC en PZT para  $x = 0.90, 0.80$  y  $0.60$ .

7.3 El PbZrO<sub>3</sub>.

7.4 Discusión.

Referencias

## Capítulo VIII: Cálculos de EFG sobre estructuras de perovskitas utilizando PCM y FP-LAPW

8.1 Introducción

8.2 Distribución de vacancias de oxígenos.

8.3 Desorden introducido por la mezcla de cationes B.

8.4 Cálculo del EFG en SrHfO<sub>3</sub> utilizando métodos *ab initio*.

Referencias

Conclusiones

Agradecimientos

## Introducción

La estructura cristalina llamada “perovskita” debe su nombre al mineral  $\text{CaTiO}_3$ . En la naturaleza existe una gran variedad de compuestos que presentan esta estructura, los cuales poseen en general la fórmula química  $\text{ABO}_3$ , donde A representa un metal y B un metal de transición. Además, actualmente se sintetizan nuevos compuestos realizando substituciones parciales de los iones A o B por otros isovalentes  $\text{A}'$  y  $\text{B}'$ , obteniendo compuestos con fórmula general  $\text{A}_y\text{A}'_{1-y}\text{B}_x\text{B}'_{1-x}\text{O}_3$ , con  $0 \leq y \leq 1$  y  $0 \leq x \leq 1$ . Algunos son metálicos y otros aislantes; también algunos presentan fases con propiedades superconductoras, magnéticas y eléctricas. En los aislantes, los enlaces químicos entre cationes y aniones son principalmente iónicos.

A altas temperaturas las perovskitas presentan simetría cúbica, con el catión B localizado en el centro de un cubo, el catión A en los vértices, y los oxígenos en los centros de las caras, formando un octaedro regular que encierra al catión B. Al descender la temperatura, estos compuestos presentan transiciones a estructuras de menor simetría, - las cuales se describen en detalle en el Capítulo I- cuyo diagrama depende fuertemente de las especies A,  $\text{A}'$ , B y  $\text{B}'$ , asimismo como de las concentraciones x e y. Entre la gama de estas transiciones figuran las transformaciones desplazativas y las transiciones orden-desorden. En la mayor parte de los casos, las distorsiones producidas por estas transiciones respecto de la simetría cúbica son muy pequeñas, cambiando constantes de red o posiciones atómicas en menos de 2%. Las transiciones desplazativas no-centrosimétricas y las del tipo orden-desorden dan lugar a un momento dipolar eléctrico espontáneo, responsable de propiedades físicas tales como la ferroelectricidad, antiferroelectricidad, piezoelectricidad y actividad óptica. Éstas hacen que estos materiales tengan una gran diversidad de aplicaciones industriales en microelectrónica, tanto en cerámicos como en películas delgadas y monocristales. En los últimos años se han producido gigantescos avances en el estudio de los métodos de preparación de muestras de manera de satisfacer dichas aplicaciones (Sol-Gel refs, Pechini refs, pedestal growth refs, hidrotérmico refs). También se ha observado que estos materiales tienen, según el método de preparación y posterior tratamiento térmico, una capacidad de poseer hasta un

3% de vacancias de oxígeno, manteniendo la estructura correspondiente. Muchas propiedades físicas macroscópicas dependen de la densidad de vacancias. Por ejemplo, muestras de  $\text{SrTiO}_3$ <sup>1</sup> calcinadas a 1673 K liberan un 1% de oxígeno. Las propiedades ópticas de este compuesto van desde la transparencia (sin vacancias), hasta el negro (1% de vacancias). Asimismo propiedades de transporte como la conductividad eléctrica aumenta en un factor de  $10^5$  para esa concentración de vacancias.

En el presente trabajo, para abordar la compleja situación planteada por la presencia de vacancias de oxígeno y distorsiones estructurales y/o locales en perovskitas se utilizaron las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (XRD).
- Cálculos simples utilizando el Modelo de Cargas Puntuales (PCM) y cálculos de primeros principios utilizando el método FP-LAPW (WIEN 95)
- Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC).

La primera nos sirve para establecer las estructuras cristalográficas y los parámetros de celda de los compuestos. El FP-LAPW es un método de cálculo de densidad electrónica dentro del marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), el cual, una vez obtenida la densidad de carga, permite calcular el gradiente de campo eléctrico (GCE) sobre cualquiera de los átomos que forman el compuesto. La técnica PAC nos permite determinar el GCE presente en el sitio ocupado por una sonda, en nuestro caso  $^{181}\text{Ta}$ , a través de la interacción del GCE con el momento cuadrupolar del núcleo sonda. En el Capítulo II se describe en detalle la teoría de la técnica y en el Capítulo III el dispositivo experimental. El GCE depende en forma muy sensible de la distribución de carga en un entorno de la sonda, y resulta entonces una magnitud adecuada para detectar ligeras variaciones producidas por vacancias y transiciones de fase. En particular, en las perovskitas que se encuentran en fases cúbicas, el GCE detectado debiera ser nulo, debido a consideraciones de simetría. Sin embargo, en varios materiales previamente estudiados ( $\text{PZT}$ <sup>2</sup>,  $\text{SrTiO}_3$ <sup>3</sup>,  $\text{PbTiO}_3$ <sup>4</sup>,  $\text{SrRuO}_3$ <sup>5</sup>) utilizando la espectroscopía PAC a temperaturas correspondientes a las fases cúbicas de dichos compuestos, el valor medido para el GCE resulta no nulo y generalmente muy distribuido. En este trabajo, la determinación del GCE en muestras del mismo compuesto sintetizadas por métodos

distintos, -alguno de los cuales garantice la ausencia de vacancias de oxígeno- nos permite discutir acerca de la componente del GCE proveniente de dichas vacancias.

El objetivo de esta Tesis es el análisis del comportamiento del GCE en perovskitas en fases cúbicas en presencia de vacancias de oxígeno. Para ello se presentan los resultados PAC en función de la temperatura y XRD a temperatura ambiente (RT) sobre  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  para  $0 < x < 1$ , PAC en función de la temperatura sobre  $\text{BaHfO}_3$  y  $\text{SrHfO}_3$  preparados por dos métodos diferentes, junto con resultados FP-LAPW sobre  $\text{SrHfO}_3$  y PCM sobre  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$ .

En resumen, en este trabajo se discute:

- Dependencia con la temperatura de los parámetros hiperfinos en los compuestos  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{BaHfO}_3$  y  $\text{SrHfO}_3$ .
- Asociación de vacancias e impurezas introducidas a través de la sonda PAC  $^{181}\text{Ta}$ .
- Modificación del entorno de la sonda por la presencia de la misma.
- Cálculos de GCE de una distribución al azar de impurezas de oxígenos utilizando el modelo de cargas puntuales (PCM).
- Efecto magnificador del Hf sobre el GCE debido a asimetrías de la densidad de carga muy pequeñas.

En el Capítulo IV se describen los métodos de fabricación de las muestras y su caracterización usando XRD. En el Capítulo V se detallan los resultados obtenidos utilizando PAC en  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  para  $0 < x < 1$  en función de la temperatura. En el Capítulo VI se presentan los resultados obtenidos sobre  $\text{BaHfO}_3$  y  $\text{SrHfO}_3$  utilizando distintos sintetizados. En el Capítulo VII los resultados obtenidos por espectroscopía PAC y XRD sobre diversas concentraciones en  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ . En el capítulo VIII se detallan resultados obtenidos por cálculos utilizando el PCM y FP-LAPW. Finalmente, en el capítulo IX se analizan los resultados globales y está dedicado a las conclusiones del trabajo.

<sup>1</sup> Higuchi et al.

<sup>2</sup> PZT sint y sol gel.

<sup>3</sup> ver introd Pato

<sup>4</sup> ver Pato pag. 2)

<sup>5</sup> ver Pato pag.2

# Capítulo I: Estructura y transformaciones de fase en perovskitas

## 1.1 Estructura cristalográfica

Los óxidos binarios del tipo de las perovskitas  $ABX_3$ , han cobrado un gran interés en el plano científico así como en el tecnológico en los últimos años, debido a que muchos de estos compuestos están caracterizados por drásticas anomalías en la constante dieléctrica a ciertas temperaturas, las cuales son indicativas de transformaciones de fases. Uno de los tipos de fases que se corresponde con estas transformaciones se llaman “ferroeléctricas”, porque los cristales presentan en la fase de baja temperatura, una polarización eléctrica espontánea sujeta de ser invertida aplicando un campo eléctrico externo. Los compuestos más representativos de este tipo de fenómeno son el  $BaTiO_3$ , el  $PbTiO_3$  y el  $KNbO_3$  ~~(referencias)~~. Otras transformaciones son llamadas “antiferroeléctricas”, en el sentido dado por Kitel<sup>1</sup>, debido a que si bien aparecen anomalías dieléctricas, éstas no dan como resultado una polarización eléctrica neta en la fase de baja temperatura. Este tipo de estructura cristalina está caracterizada por desplazamientos antiparalelos de ciertos átomos en celdas que abarcan más de una fórmula unidad. Los compuestos más estudiados que pertenecen a este grupo son el  $PbZrO_3$ , el  $NaNbO_3$  y el  $PbHfO_3$  ~~(referencias)~~.

Llamaremos estructura “ideal” de la perovskita a la que se corresponde con la mayor simetría. Se trata de la fase cúbica tal como se describió en la introducción. Tomando como origen de coordenadas uno de los vértices del cubo (ver Fig 1), las coordenadas de los átomos A, B y X son:

A (Pb, Ba, K, Na, etc.): (0,0,0)

B (Ti, Zr, Nb, Hf, etc.): (1/2,1/2,1/2)

X (O o F): (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)

Sin embargo esta estructura en la mayoría de los compuestos sólo se encuentra a altas temperaturas. A partir de ésta, las perovskitas se presentan tres formas cristalinas de simetría decreciente: tetragonal, ortorrómbica y romboédrica. Compuestos como el  $\text{BaTiO}_3$  (ref) y el  $\text{KNbO}_3$  (ref) presentan, según descende la temperatura, transiciones que pasan por todas estas simetrías espaciales. Otros como el  $\text{PbZrO}_3$ , que pasa de simetría cúbica a ortorrómbica, la familia  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  para  $0 < x < 0.47$ , que pasan de cúbica a romboédrica, o los  $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (ver fig ?) tienen inestabilidades estructurales mayores en función de la temperatura que hacen que salteen simetrías intermedias. Por otro lado, el  $\text{BaHfO}_3$  es reportado como cúbico en todo el rango de temperaturas en que existe en estado sólido.

La estructura general de la perovskita puede describirse como la yuxtaposición de un arreglo tridimensional de octaedros  $\text{BX}_6$  conectados a través de los vértices (donde X puede ser O o F), junto con cuboctaedros  $\text{AX}_{12}$ . En las figuras 1a y 1b puede verse la estructura cristalina y la disposición de los poliedros. En este esquema de coordinación, las distorsiones que pueden presentarse para componer las distintas fases partiendo de la perovskita ideal son :

1. Ensanchamiento o constricción de los lados de celda a, b o c dando lugar a las simetría tetragonal.
2. Modificación de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que existen entre los vectores de red **a**, **b** y **c**, dando lugar a las fases ortorrómbica o romboédrica.
3. Corrimiento de los cationes A y B del centro de los poliedros  $\text{AX}_{12}$  y  $\text{BX}_6$ .
4. Distorsión de la forma regular de los poliedros.
5. Inclinación de los octaedros  $\text{BX}_6$ .

A éstas debemos agregarle el efecto dinámico introducido en el denominado “modelo de los ocho sitios” que se describirá en la sección 1.3.

Estas alteraciones respecto a la estructura ideal de las perovskitas son las que dan origen a la ferroelectricidad y antiferroelectricidad, como se verá más adelante.

La posición ocupada por los cationes A y B, de aquí en más los denominaremos sitio A y sitio B respectivamente. El primero posee coordinación 12 a primeros vecinos, y el segundo coordinación 6, ambas compuestas puramente por átomos del tipo X.

## **1.2 Transiciones de fase desplazativas. Ferroelectricidad y Antiferroelectricidad.**

Las transformaciones de fase desplazativas son las que se producen por un desplazamiento de los iones, los cuales pasan a ocupar nuevas posiciones fijas y ordenadas en el cristal. Entre ellas debemos distinguir entre dos tipos fundamentales según pertenezcan a grupos puntuales centrosimétricos o no-centrosimétricos. Para las perovskitas en fases centrosimétricas la distribución de carga posee simetría de inversión respecto a un punto llamado “centro de simetría”, por lo tanto no presentan momentos dipolares ni aún en el caso de ser sometidas a esfuerzos externos. Dentro de este tipo de estructuras, encontramos distorsiones como las enunciadas en la sección anterior del tipo 1, 2, 4 y 5. Ejemplo de este tipo de geometría resulta la fase ortorrómbica del  $\text{SrHfO}_3$ <sup>2</sup>. Por otro lado, las estructuras no-centrosimétricas presentan momentos dipolares permanentes, originados por la asimetría resultante en la distribución de carga. En el acoplamiento de los momentos dipolares de las celdas de la red deben su origen propiedades físicas macroscópicas tales como la ferroelectricidad, antiferroelectricidad, actividad óptica y piezoelectricidad. La pérdida del centro de simetría se produce por una distorsión del tipo 3 de las enumeradas en la sección precedente. Los cristales de los compuestos ferroeléctricos tienden a dividirse en dominios que poseen distintas orientaciones del momento dipolar eléctrico integrado. El momento dipolar de los dominios, si el compuesto es un aislante, produce una distribución de carga eléctrica en la superficie, la cual origina un momento dipolar de sentido opuesto. Además, el acoplamiento entre los dipolos produce tensiones internas. La distribución, forma y orientación de los dominios del cristal estará determinada por un ordenamiento tal que minimice la energía libre total teniendo en cuenta todos estos factores<sup>3,4,5</sup>. Éstos, en el caso de compuestos policristalinos, varían según el grano. Esta característica determina que en este tipo de muestras, la temperatura de transición a fases ferroeléctricas (llamada “temperatura de Curie”,  $T_c$ ) esté fuertemente ligada al tamaño de las micropartículas. Este

último varía fuertemente según el proceso de fabricación, en un mismo compuesto. Variaciones de  $T_c$  de hasta 100 K han sido reportadas<sup>6</sup>

En la figura 2 pueden observarse las distintas fases ferroeléctricas simples, producidas por distorsiones del tipo 3 de la sección anterior, junto con la dirección del momento dipolar resultante. A partir de la fase cúbica, la fase tetragonal se obtiene por medio de la elongación de la celda en la dirección [001]. A la vez, el sitio B y los aniones X ( $1/2,0,1/2$ ) y ( $0,1/2,1/2$ ) se desplazan en sentidos opuestos según el eje c, produciendo la pérdida del centro de simetría y dando lugar a un momento dipolar en la dirección [001] (ver Fig. 2b). Análisis teóricos acerca de la estabilidad de la distorsión ferroeléctrica y su acoplamiento con la distorsión tetragonal han sido efectuados en detalle por Cohen et al.<sup>7</sup> para el compuesto GGO3. Si partiendo de la fase cúbica se realiza una elongación en la dirección [011], obtenemos la celda pseudo-monoclinica de la figura 2c, la cual también puede representarse por una celda ortorrómbica, tomando el eje  $c'$  a lo largo del eje doble que se forma siguiendo las diagonales de las caras, y los ejes  $a'$  y  $b'$  perpendiculares a los planos de reflexión. En esta nueva celda, la dirección de momento dipolar es la [001], o la [110] en el sistema original. La fase romboédrica se obtiene elongando la fase cúbica en la dirección [111], junto con desplazamientos antiparalelos del cation B y los aniones X en esa misma dirección (Fig. 2d).

Otro tipo de fenómeno originado en estructuras no-centrosimétricas es el que da origen a la antiferroelectricidad. En este caso, la estructura que presenta menor energía se obtiene a través de un acoplamiento celda a celda de los momentos dipolares en sentidos opuestos, de manera tal que el momento dipolar total o macroscópico resultante es nulo. Desde el punto de vista cristalográfico, tomando una celda unidad conveniente que abarque varias fórmulas unidad, puede obtenerse una nueva celda centrosimétrica. En el caso del  $\text{PbZrO}_3$ <sup>8</sup>, esto se logra tomando una celda rotada como se ve en la Fig. 3 con  $a = a_t\sqrt{2}$ ,  $b = 2 a_t\sqrt{2}$  y  $c = 2c_t$ , donde  $a_t$  y  $c_t$  son los parámetros de la celda unidad tetragonal no-centrosimétrica.

Existen casos más complejos donde los compuestos presentan características antiferroeléctricas en un plano, y ferroeléctricas en una dirección perpendicular a dicho

plano. Como ejemplo, en el  $\text{PbZrO}_3$ <sup>8</sup>, además de los desplazamientos antiparalelos de los sitios B en el plano **ab**, existe un ligero corrimiento de los Zr según el eje c.

### **1.3 Transformaciones de fase dinámicas: el modelo de los Ocho Sitios. Interpretación de la ferroelectricidad como un proceso estocástico.**

Muchos cristales producen espectros difusos de difracción de rayos X. En la literatura se ha mostrado que el desorden lineal que lo origina puede provenir de distintos factores. Así por ejemplo, en silicón, la dispersión difusa es consecuencia de las vibraciones térmicas y está bien representado por las propiedades elásticas del cristal. En cuarzo irradiado con neutrones, el daño producido por la radiación es el responsable de tal tipo de espectros. Cuando el desorden es producido por distribuciones muy irregulares, los rayos son dispersados en todas las direcciones, de manera tal que resulta difícil de detectar y caracterizar. Por el contrario, cuando la difusión proviene de regiones pequeñas de la celda unidad, éstas se vuelven observables. En 1969, R. Comes, M. Lambert y A. Guinier<sup>9</sup> realizando estudios sobre dispersión difusa de rayos X en  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{KNbO}_3$  encontraron que el comportamiento de la difusión en estos compuestos no depende mayormente de la temperatura. Para ellos, la cantidad de planos de red recíproca deriva de la fase en que se encuentra el compuesto, desapareciendo totalmente para la de menor temperatura (romboédrica). Teniendo en cuenta la existencia de cuatro formas cristalinas de simetría decreciente: cúbica, tetragonal, ortorrómbica y romboédrica, donde los compuestos pasan de fase según descende la temperatura, la interpretación que dieron al comportamiento anómalo de la difusión fue el siguiente: la posición de equilibrio del ion que ocupa el sitio B en las fases cúbicas de las perovskitas, no es el centro de la celda, sino que se encuentra desplazado ligeramente a lo largo de una de las diagonales del cubo, debido a pozos de potencial que se hallan sobre esas direcciones. Existen entonces ocho sitios equivalentes posibles. De esta forma, si los iones del sitio B están igualmente repartidos sobre estas ocho posiciones, las cuales pueden provocar distorsiones locales, al promediar sobre un número grande de celdas, el compuesto se observa como si tuviera

simetría cúbica. En la figura 4a se muestra una celda cúbica con los 8 sitios equivalentes. Al descender la temperatura, junto con la distorsión tetragonal, los pozos de potencial que en la fase cúbica eran equivalentes, aparecen ahora como formando dos grupos de cuatro, uno de esos grupos con los pozos más profundos. Si suponemos que éstos son los cuatro que están en las direcciones  $[\pm 1, \pm 1, 1]$  (Fig 4 b), la ocupación de estos cuatro sitios en forma equidistribuida da lugar a un momento dipolar promedio en la dirección  $[001]$ . En forma análoga, al seguir descendiendo la temperatura, la distorsión ortorrómbica hace que el grupo de cuatro sitios equivalentes se divida en dos grupos de dos posiciones cada uno. Si las direcciones de estos sitios son  $[11\pm 1]$ , la ocupación al azar de estos dos estados da como resultado una polarización media neta en la dirección  $[110]$  (Fig 4 c). Finalmente, la distorsión romboédrica rompe totalmente la degeneración de los ocho sitios, dejando sólo un sitio poblado y una polarización promedio igual a la de cada celda en la dirección  $[111]$  (Fig 4 d). Este modelo da cuenta de la dispersión difusa con número de planos dependientes de la fase y de la dispersión nula en la fase romboédrica. En el trabajo de Comes et al., también se analiza la correlación entre celdas vecinas según el número y dirección de sitios ocupados. Según este modelo, el desorden es estático. Aún que el mismo resuelve el problema de la dispersión difusa, por sí solo no alcanza para explicar anomalías observadas en estudios de espectroscopía Raman y reflectividad infrarroja en estos mismos compuestos. Para ello, Sokoloff et al.<sup>10</sup> proponen la posibilidad para los cationes B de saltar entre las posiciones equivalentes, que son las que se sitúan en un plano perpendicular a la polarización macroscópica.

---

<sup>1</sup> C. Kittel, Phys. Rev. **82**, (1951), 729.

<sup>2</sup> Cuffini et al, ver posiciones del SrHfO<sub>3</sub>.

<sup>3</sup> H. Mueller, Phys. Rev. **58** (1940) 565.

<sup>4</sup> V. L. Ginzburg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **19** (1949) 36.

<sup>5</sup> A. F. Devonshire, Adv. Phys. **3** (1954) 85.

<sup>6</sup> ver tesis de ale

<sup>7</sup> Cohen y otros, preguntar a Rodriguez la referencia.

<sup>8</sup> F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi y R. Pepinsky, Phys. Rev. **105** (1957), 849.

<sup>9</sup> R. Comes, M. Lambert y A. Guinier, Acta Cryst. **A26**, 244.

<sup>10</sup> J. P. Sokoloff, L. L. Chase and D. Rytz, Phys. Rev. **B38** (1988) 597.

# Capítulo II: Teoría de la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas.

## 2.1 Introducción

En un núcleo radiactivo, la probabilidad de emisión de una partícula o quantum depende en general del ángulo entre el eje nuclear de cuantificación de spin y la dirección de emisión. Bajo circunstancias ordinarias, la radiación total de una muestra radioactiva es isotrópica, debido a que los núcleos están distribuidos en el espacio al azar. Un espectro de radiación anisotrópico puede ser observado sólo para un conjunto de núcleos con algún tipo de acoplamiento. Una forma de obtener un conjunto anisotrópico consiste en someter a la muestra radioactiva a muy baja temperatura en un fuerte campo magnético o en un gradiente de campo eléctrico, de manera tal de polarizar o alinear los núcleos, para luego medir la distribución angular de radiación con respecto a la dirección del campo aplicado.

Otro método, objeto del presente capítulo, consiste en seleccionar sólo aquellos núcleos cuyos espines se orienten en una dirección preferencial. Este caso puede darse si los núcleos decaen a través de la emisión de dos radiaciones sucesivas,  $R_1$  y  $R_2$ . La medición de  $R_1$  en una dirección fina  $k_1$  selecciona el conjunto de núcleos que tienen esa distribución anisotrópica de orientación de espín. La siguiente radiación,  $R_2$  muestra entonces la “correlación angular” direccional neta con respecto a  $k_1$  (ver Fig. 2.1). Se llama función de correlación angular a la probabilidad de, dada una radiación inicial  $R_1$  en la dirección  $k_1$ , encontrar la subsiguiente radiación  $R_2$  en la dirección  $k_2$  al tiempo  $t$ . La intensidad de la radiación detectada sobre estas direcciones será proporcional a esta probabilidad. La técnica llamada Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC), consiste en el arreglo instrumental capaz de medir la función de correlación angular (ver capítulo III), y como se modifica ésta con la presencia de campos externos al núcleo. En la Fig. 2.2 puede verse un diagrama de decaimiento de un núcleo radiactivo tal que el spin de los estados inicial y final son cero, mientras que el del estado intermedio es 1. También se

muestra los estados  $m$  asociados con el espín del nivel intermedio y la transiciones posibles de acuerdo a la regla de selección. Durante el proceso de decaimiento, la detección del primer rayo gamma selecciona un núcleo en la dirección  $\mathbf{k}_1$ . Dicha emisión lleva al núcleo al estado nuclear intermedio poblando algunos de los sub-estados  $m$ .

En ausencia de campo, la dirección de la segunda emisión está regida por la conservación del impulso angular. La existencia de un campo determina transiciones entre los sub-estados  $m$  durante la vida media del estado intermedio. En consecuencia, la segunda emisión ahora se realiza en una dirección distinta de la del caso de campo nulo. La interacción hiperfina modifica entonces la función de correlación angular. La medición de este proceso es el objeto de la espectroscopía PAC.

## 2.2 Teoría y modelos sobre Correlaciones Angulares Perturbadas

Como dijimos en la sección 2.1, la función de correlación es proporcional a la probabilidad de medir la segunda emisión a tiempo  $t$  en la dirección  $\mathbf{k}_2$ , dado que la primera se efectuó en la dirección  $\mathbf{k}_1$ . Si llamamos  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$  a esta función tenemos<sup>1</sup>:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = e^{-t/\tau} \sum_{k_1, k_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) (2k_1 + 1)^{-1/2} (2k_2 + 1)^{-1/2} \times \\ \times \sum_{N_1, N_2} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (2.1)$$

En esta ecuación,  $\tau$  representa la vida media del estado intermedio,  $A_{k_1}(\gamma_1)$  y  $A_{k_2}(\gamma_2)$  se denominan coeficientes de correlación y orientación y dependen solamente de propiedades del primer y segundo rayo gamma de la cascada radioactiva respectivamente y de los espines de los estados nucleares inicial intermedio y final. Como estos coeficientes no dependen de los campos externos, llamaremos coeficiente de

anisotropía  $A_{k_1 k_2} = A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2)$ , normalizado de manera tal que  $A_{00} = 1$ .  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$  es el factor de perturbación que contiene la información del hamiltoniano de interacción entre el campo externo y los momentos eléctrico y magnético del estado nuclear intermedio, y los  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos evaluados según los ángulos de  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ .

La interacción hiperfina entre el estado nuclear intermedio y los campos extranucleares (eléctricos y/o magnéticos) son los que dan forma al factor de perturbación. Dichos campos orientan los espines del estado nuclear intermedio, por lo que la dirección de emisión de  $\mathbf{R}_2$  dependerá en general del tiempo en que el núcleo permanezca en el estado intermedio dada su vida media, y de la orientación de los campos externos. Durante ese tiempo, el nivel nuclear intermedio pasará del sub-estado  $|m_a\rangle$  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 los momentos nucleares y los campos externos. Puede mostrarse<sup>1</sup> que el factor de perturbación toma la forma:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I + m_a + m_b} (2k_1 + 1)^{1/2} (2k_2 + 1)^{1/2} \times \\ \times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' - m_a & N_1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' - m_b & N_2 & \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \quad (2.2)$$

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

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \sum_n \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.3)$$

donde  $E_n$  son los autovalores del hamiltoniano.

Con esta última relación y la ec. 2.2 puede obtenerse el factor de perturbación en función de los autovalores del hamiltoniano:

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

$$\times \sum_{nn'} \langle n | m_b \rangle \langle n | m_a \rangle \langle n' | m'_b \rangle^* \langle n' | m'_a \rangle^* e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})t} \quad (2.4)$$

Esta expresión describe la función de correlación angular para núcleos orientados según  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ . En las muestras policristalinas, objeto principal de este trabajo, la distribución de los espines nucleares es isotrópica, de manera que la función de correlación observada depende sólo del ángulo  $\theta$  entre  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$ . Ésta se obtiene integrando la expresión anterior sobre todas las orientaciones posibles, por lo tanto:

$$W(\theta, t) = e^{-\lambda t} \sum_{k=\text{par}} A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (2.5)$$

Donde  $P_k$  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:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad (2.6)$$

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  $\langle n|m \rangle$ .

A partir de aquí se centrará el análisis en aquellos casos para los cuales los sistemas no tienen propiedades magnéticas, o bien, los desdoblamientos hiperfinos producidos por el campo magnético presente son despreciables frente a los producidos por el gradiente de campo eléctrico.

### 2.3 Interacción cuadrupolar eléctrica

Realizando un desarrollo multipolar del potencial coulombiano, el Hamiltoniano que representa la interacción entre los momentos multipolares nucleares con el potencial producido por una distribución de carga está dado por:

$$\hat{H} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \hat{T}_l^m \hat{V}_l^m = ze\Phi + \vec{p} \cdot \vec{E} + e\hat{T} \otimes \hat{V} + \dots \quad (2.7)$$

donde el término con  $l=0$ ,  $ze\Phi$ , corresponde a la interacción coulombiana, la cual desplaza los niveles de energía pero no contribuye al desdoblamiento hiperfino. La segunda contribución,  $\vec{p} \cdot \vec{E}$  no contribuye puesto que  $\vec{p}$  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.

Las componentes esféricas del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) pueden expresarse en un sistema de coordenadas cartesiano arbitrario. Dado que el tensor de gradiente de campo eléctrico es simétrico, sólo posee 6 grados de libertad. Éste puede diagonalizarse y las componentes del GCE satisfacen la ecuación de Laplace:

$$V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0 \quad (2.8)$$

Se define el parámetro de asimetría como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.9)$$

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

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (2.10)$$

Esta elección es arbitraria y no afecta al desarrollo del factor de perturbación que a continuación se mostrará. Sin embargo para esta elección se cumple la simple relación

$0 \leq \eta \leq 1$ , que permite interpretar los valores del parámetro de asimetría fácilmente.

De esta manera, el tensor gradiente de campo eléctrico queda entonces definido sólo por 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:

$$\begin{aligned}
 H_{m,m} &= \hbar\omega_Q(3m^2 - I(I+1)) \\
 H_{m,m+1} &= 0 \\
 H_{m,m\pm 2} &= \frac{1}{2}\hbar\omega_Q\eta[(I \mp m - 1)(I \mp m)(I \pm m + 1)(I \pm m)] \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

con

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)} \quad (2.12)$$

donde  $\omega_Q$  es la llamada frecuencia de interacción cuadrupolar. Para el caso particular de un nivel nuclear de espín  $I=5/2$ , como es el caso de la sonda PAC  $^{181}\text{Ta}$ , usada para la determinación de la función de correlación de los compuestos medidos en este trabajo, la matriz que representa al hamiltoniano es:

$$H = \hbar\omega_Q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

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

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & 0 \\ 0 & H_2 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

donde

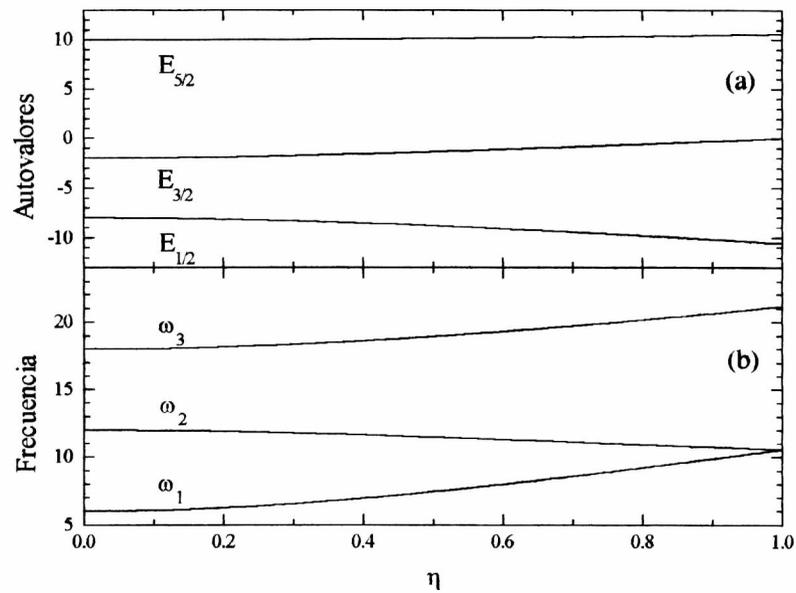
$$H_1 = H_2 = \hbar \omega_Q \begin{pmatrix} 10 & \eta\sqrt{10} & 0 \\ \eta\sqrt{10} & -8 & \eta\sqrt{18} \\ 0 & \eta\sqrt{18} & -2 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

cuyos autovalores doblemente degenerados son

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2\hbar\omega_Q r \cos(\varphi/3) \\ E_{\pm 3/2} &= -\hbar\omega_Q r (\cos(\varphi/3) - \sqrt{3}\text{sen}(\varphi/3)) \\ E_{\pm 1/2} &= -\hbar\omega_Q r (\cos(\varphi/3) + \sqrt{3}\text{sen}(\varphi/3)) \end{aligned} \quad (2.16)$$

con

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



**Figura 2.3:** (a) Autovalores de  $H$  y (b) frecuencias de interacción en función de  $\eta$

Las transiciones entre los sub-niveles de energía determinan las frecuencias de interacción  $\omega_n$  (Fig. 2.2)

$$\omega_1 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar}, \quad \omega_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar}, \quad \omega_3 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} \quad (2.17)$$

En la figura 2.3 puede verse la variación de los autovalores y de las frecuencias  $\omega_i$ ,  $i=1,2$  y  $3$  en función de  $\eta$ .

La Ec. (2.4) puede escribirse en función de las frecuencias de interacción de la siguiente forma:

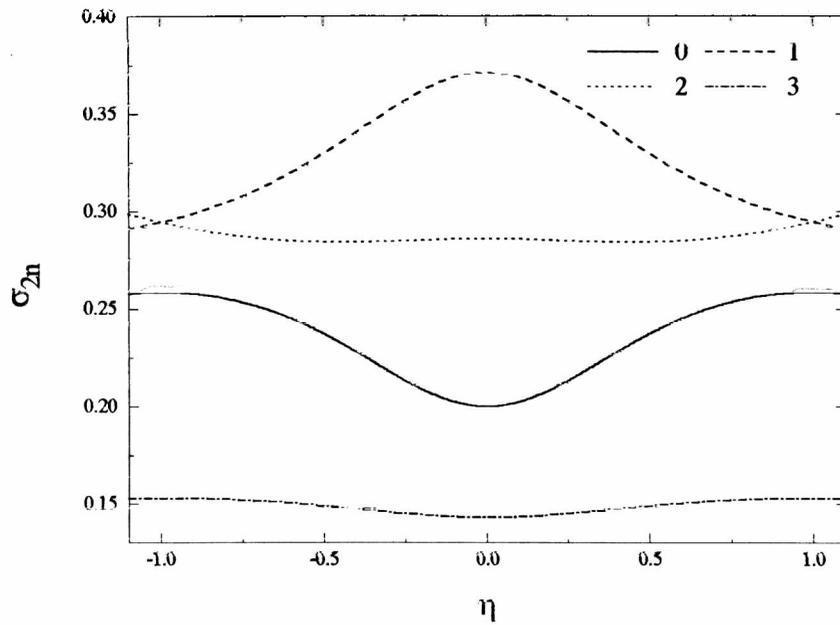
$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sigma_0(k_1, k_2, N_1, N_2) + \sum_{n=1}^3 \sigma_n(k_1, k_2, N_1, N_2) \cos(\omega_n t) \quad (2.18)$$

donde los  $\sigma_n$  dependen de la matriz diagonalizadora (Fig. 2.4), 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 resulta:

$$G_{kk}(t) = \sigma_0 + \sum_{n=1}^3 \sigma_{kn}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (2.19)$$

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



**Figura 2.4:** Coeficientes  $\sigma_{2n}$  en función del parámetro de asimetría

## 2.4 Variación de los campos debido a imperfecciones de red

Hasta ahora se ha dado por supuesto que los campos que producen la interacción hiperfina son idénticos en todos los sitios de la red. Sin embargo esto es obviamente una idealización, y en un compuesto real habrá variaciones de GCE de sitio a sitio. Estas variaciones pueden ser provocadas por imperfecciones, impurezas o defectos en los cristales. El mismo proceso radiactivo transforma al átomo sonda en una impureza en la gran mayoría de los casos. Para contemplar este efecto, la variación del GCE puede expresarse como una función de probabilidad  $P(\omega)$  de la frecuencia de interacción cuadrupolar  $\omega_q$ . Dado no existe información sobre la forma de dicha función sobre cada compuesto, es necesario proponer algunas que puedan representarla.

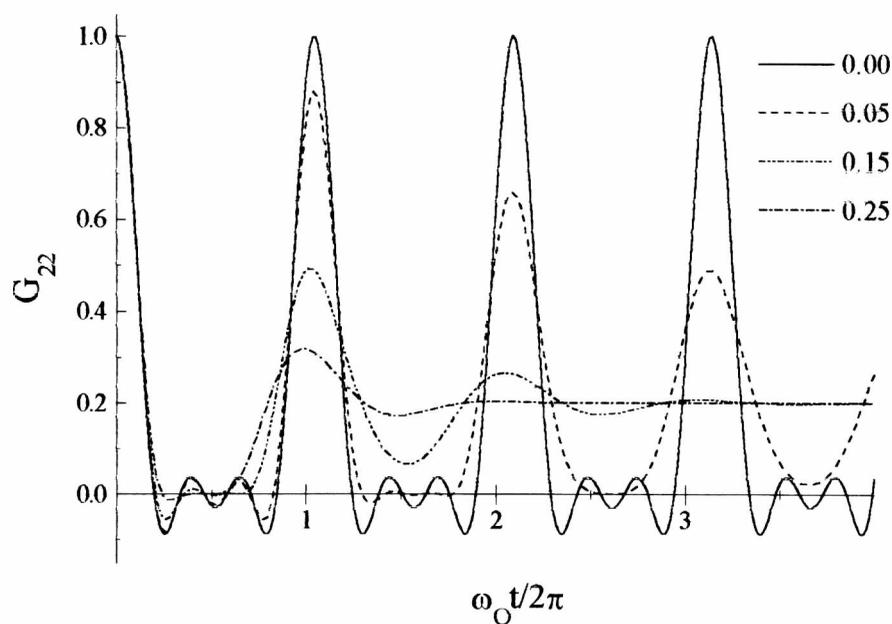
- Función de distribución de Gauss

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

$$P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta} e^{-\frac{(\omega-\omega_Q)^2}{2\delta^2\omega_Q^2}} \quad (2.20)$$

Multiplicando la Ec. (2.14) por la Ec. (2.20) e integrando para todas las frecuencias posibles, obtenemos el factor de perturbación distribuido:

$$G_{kk}(t) = \sigma_0 + \sum_n \sigma_{kn} \cos(\omega_n t) e^{-\frac{(\delta\omega_n t)^2}{2}} \quad (2.21)$$



**Figura 1.5:** Atenuación producida para distintos valores de  $\delta$  en el factor de perturbación para  $\eta=0$  y distribución gaussiana.

En la Fig. 2.5 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>

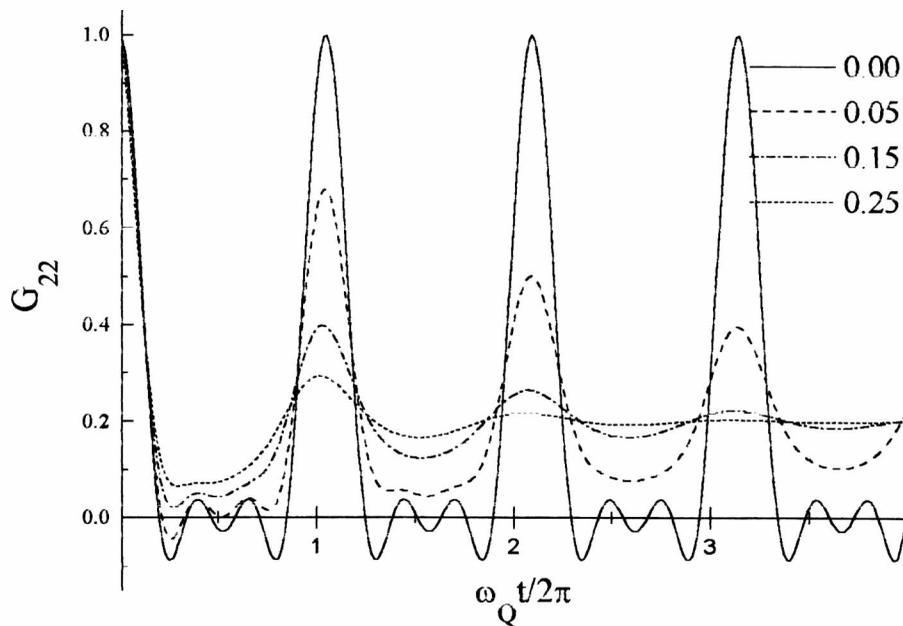
### 2.4.2 Función de distribución de Lorentz

En el caso de una distribución lorentziana de los valores de la frecuencia cuádrupolar  $\omega_Q$ , 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 2.6:** Factores de perturbación para  $\eta=0$  y distintos valores de  $\delta$  para distribuciones lorentzianas.

En la Fig. 2.6 puede verse el comportamiento de la atenuación Lorentziana. Comparando con la Fig. 2.5, puede verse que la disminución de amplitud que esta produce es menor que en el caso de la gaussiana.

## 2.5 Interacción cuadrupolar eléctrica dependiente del tiempo

Hasta aquí se ha desarrollado el tratamiento de la función de correlación para casos en que solamente es importante la interacción cuadrupolar eléctrica, y ésta es constante en el tiempo. Existen sistemas en el que el comportamiento de GCE en el sitio ocupado por la sonda es fluctuante. Las variaciones en el tiempo de GCE pueden deberse a distintos motivos, por ejemplo, migración de vacancias, excitación de estados electrónicos cercanos al nivel superior del gap producidos por impurezas donoras, etc..

El tratamiento que se realice de la función de correlación en casos de perturbaciones dependientes del tiempo dependerá de la frecuencia media de salto entre estados. Si la vida media de esos estados es larga comparada con la del estado nuclear intermedio, la medida de correlación angular se hará en la mayoría de las cascadas con el estado intermedio de uno de estos estados. Por lo tanto, el espectro aparecerá como de carácter estático, pero con distintos sitios ocupados por la sonda, correspondientes a los distintos estados en los que se produce la cascada. Si la vida media de estos estados intermedios es comparable a la del estado nuclear intermedio, el tratamiento debe hacerse teniendo en cuenta la posibilidad de que durante la cascada radiactiva haya una transición tal que el estado intermedio pase parte del tiempo sumergido en otra configuración (ref.). Por último, para fluctuaciones rápidas comparadas con la vida media del estado intermedio, el tratamiento debe tener en cuenta que durante este lapso habrá varios cambios en la configuración (ref.). A los efectos de este trabajo, describiremos con un poco de detalle estas últimas.

### 2.5.1 Fluctuaciones rápidas

Las condiciones que deben cumplirse para las llamadas “fluctuaciones rápidas” para las interacciones extranucleares dependientes del tiempo son:

(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  $\omega\tau_c \ll 1$ .

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 descrita 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:

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

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 isotropa.

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.

<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).

## Capítulo III

### Dispositivos electrónicos y algoritmos experimentales

#### 3.1 Introducción

La espectroscopía PAC nos permite medir la función de correlación para obtener los parámetros hiperfinos de los distintos compuestos. Para este fin se introduce una sonda radiactiva en la muestra, o bien se activa una sonda ya presente en la misma. Luego se procede al acumulamiento de datos que provee un sofisticado equipamiento electrónico. Con esos datos, se realiza un tratamiento computacional de manera de obtener la medida experimental de la función de correlación. Con ella, finalmente se realiza un ajuste por métodos no lineales de manera de obtener los parámetros hiperfinos que mejor reproducen el espectro experimental. En las siguientes secciones del presente capítulo se describirá cada una de estas etapas de acuerdo a las particularidades de la espectroscopía utilizada para la obtención de los parámetros hiperfinos de los distintos compuestos de este trabajo.

#### 3.2 La sonda $^{181}\text{Ta}$

En los capítulos anteriores se mencionó que para la determinación del gradiente de campo eléctrico en un sitio ocupado por una sonda, era necesario que esta poseyera una cascada radiactiva, en particular para en trabajo, de radiación gamma. Si bien existe un sinnúmero de isótopos radiactivos que satisfacen esta condición, debido a las condiciones experimentales sólo unos pocos son útiles para la espectroscopía PAC. Para ésta es necesario además:

1-El isótopo padre debe tener una vida media suficientemente larga comparada con la vida media del estado nuclear intermedio, de manera tal que permita que la acumulación de datos esté debidamente extendida en el tiempo.

2-La vida media del estado nuclear intermedio debe ser del orden de la ventana temporal del equipo experimental. Normalmente, de 1 a 500 ns.

3-Un coeficiente de anisotropía alto, como se verá más adelante.

4-Las energías de los fotones gamma no deben ser demasiado bajas, para evitar la absorción de los mismos dentro de la muestra, ni demasiado altas, de manera que la eficiencia de los detectores sea aceptable. Normalmente, de 40 a 500 keV.

La suma de estos factores colaboran para la obtención de buenos espectros PAC.

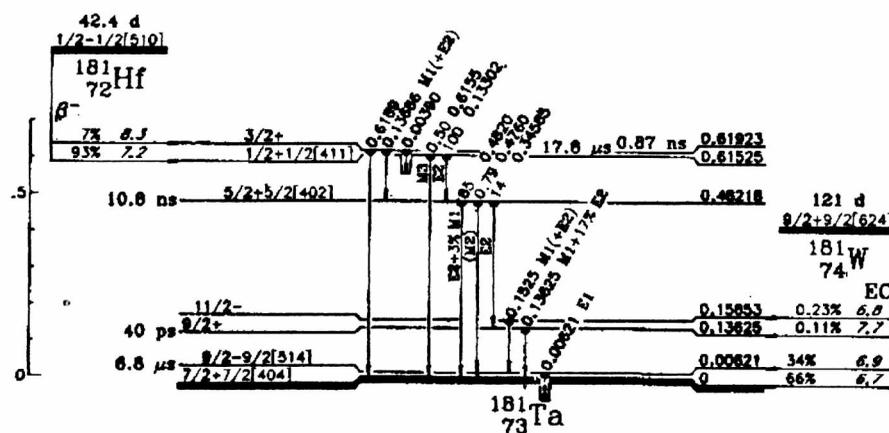
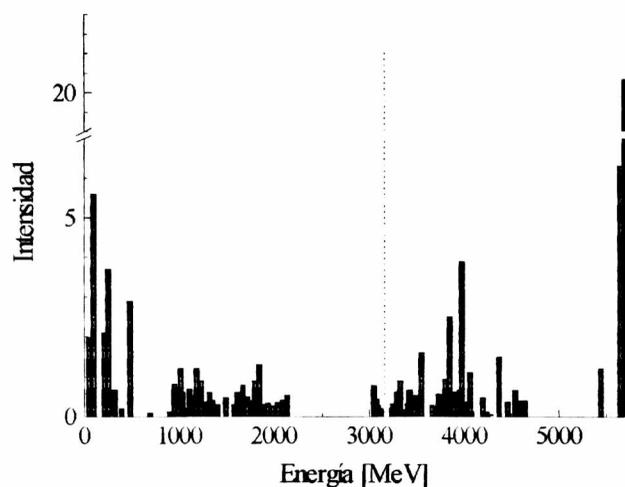


Figura 3.1 Cascada radioactiva de  $^{181}\text{Ta}$

El isótopo  $^{181}\text{Ta}$  se obtiene a partir del decaimiento  $\beta^-$  del  $^{181}\text{Hf}$ . En la figura 3.1 se muestra un esquema de este proceso. A su vez, el  $^{181}\text{Hf}$  se produce por captura de neutrón a partir de  $^{180}\text{Hf}$ . Éste último es un isótopo estable y presenta una abundancia del 35,24% del Hf natural. El  $^{180}\text{Hf}$ , con una sección eficaz de 10 barn, se introduce en un reactor para ser bombardeado con neutrones térmicos. Una vez que captura el neutrón, el núcleo de

$^{181}\text{Hf}$  queda en un estado excitado del cual decae rápidamente de acuerdo al esquema de decaimiento que se muestra en las figuras 3.2 y 3.3. Como puede observarse, para alcanzar el estado fundamental, el  $^{181}\text{Hf}$  emite radiación en una gama muy amplia del espectro (entre 45 y 5700 keV). En la figura 3.3 se observa cómo están distribuidas y su abundancia. También puede observarse que el rayo gamma de mayor intensidad es también el más abundante. En la misma figura se muestra la energía promedio pesada con las intensidades, la cual resulta de 3169 keV. Para esas energías, la mayor parte de la radiación traspasa la muestra sin ser absorbida. Pero los núcleos correspondientes toman una energía de retroceso de 95 eV para el fotón de mayor energía, y de 30 eV en promedio. Éstas energías son capaces de mover al núcleo a otra posición, o de pasar a ocupar una posición intersticial. Todo este primer proceso de decaimiento tiene una vida media extremadamente corta, de manera tal que a la salida del reactor todo el  $^{181}\text{Hf}$  se encuentra en el estado base. Éste último tiene una vida media de 42,39 días, y, como dijimos, decae a  $^{181}\text{Ta}$  a través de decaimiento  $\beta^-$ .



**Figura 3.3 Intensidades de la radiación gamma emitida por el  $^{181}\text{Hf}$ . La línea de puntos corresponde al promedio pesado con las intensidades**

De todas las vías de decaimiento que se muestran en la figura 3.1, la que resulta relevante para la técnica PAC es la sucesión 133-482 keV. La misma tiene una vida media

de 10.8 ns, su momento cuadrupolar es de 2.41 barn, sus coeficientes de anisotropía son  $A_{22}=-0.289$  y  $A_{44}=-0.074$ . Las transiciones de spin son  $1/2 \rightarrow 5/2 \rightarrow 7/2$ .

El estado excitado del  $^{181}\text{Ta}$  posee otro decaimiento en forma de cascada: 136.28 - 345.94 keV (Fig. 3.1). El nivel intermedio tiene una vida media de 40 ps, la cual resulta muy corta para la resolución de los equipos convencionales (0.8 ns). En la práctica, esta cascada se acumula a  $t=0$ . La anisotropía de esta cascada tiene valor positivo ( $A_{22}=0.224$ ). Esto produce una atenuación de la anisotropía a tiempo cero de la cascada relevante, lo cual afecta la determinación del tiempo cero a partir de los espectros de coincidencias. La presencia de esta segunda cascada con energías no distantes de las seleccionadas (133-482 keV) exige una alta resolución de energía en la discriminación, de manera tal de poder filtrar esta segunda cascada.

### 3.3 Dispositivos electrónicos

El arreglo electrónico capaz de almacenar los datos de la función de correlación puede dividirse en las siguientes partes (ver figura 3.4):

1-Detectores: Los detectores  $D_1$  y  $D_2$  están constituidos por detectores de centelleo (CE) de CsF, acoplados ópticamente a sendos fotomultiplicadores RCA 8850 (FOTO). El detector  $D_1$  tiene una posición fija sobre la mesa de correlaciones. El otro,  $D_2$ , está montado sobre un brazo móvil que le permite acumular datos a  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  y  $270^\circ$  respecto de  $D_1$ .

2-Rama lenta: su finalidad es la de filtrar los rayos  $\gamma$  que no pertenecen a la cascada radiactiva relevante  $\gamma_1 - \gamma_2$ . Para la discriminación de estas energías se utiliza a la salida de los fotomultiplicadores, preamplificadores (PRE) adaptadores de impedancias. Luego la señal entra a un par de amplificadores (AMP) que conforman los pulsos de manera que su amplitud sea proporcional a la energía del fotón que lo produjo. A la salida de éstos, se utilizan ventanas de energía (SCA) que se calibran para dejar pasar un intervalo de energía alrededor de  $\gamma_1$  para uno de los detectores, y de  $\gamma_2$  para el otro. El intervalo se regula de

acuerdo a la resolución en energía de conjunto detector-fotomultiplicador. La salida de estas ventanas es un pulso lógico conformado coincidente temporalmente con la detección del fotón y respectivo. Las salidas de ambas ventanas entran a un circuito de coincidencias (CO). Este dispositivo, que es el último proceso de la rama lenta, tiene un contador de tiempo que se activa frente a la presencia del pulso lógico saliente del SCA del detector  $D_1$ . Cuando se presenta este pulso, lee durante un intervalo regulable de tiempo si se hace presente un pulso correspondiente al SCA de  $D_2$ . En caso de presencia de ese pulso para tiempos menores que dicho intervalo, presenta un pulso lógico a su salida, indicando que se ha producido una "coincidencia"  $\gamma_1 - \gamma_2$ . Este pulso será utilizado para gatillar la placa analizadora de canales.

3-Rama rápida: en la sección precedente se explicó con cierto detalle sobre la emisión de radiación  $\gamma_1 - \gamma_2$ . la diferencia temporal entre estos dos fotones es la que brinda información de la acción de los campos hiperfinos. la distancia en tiempo entre estas radiaciones es la que se determina en la rama rápida. en esta rama los pulsos son tomados directamente del ánodo del fotomultiplicador, para ser analizados por un par de discriminadores de fracción constante (CFD). El CFD determina la llegada de una cuenta a través de la rampa de crecimiento del pulso correspondiente en el ánodo, y genera un pulso lógico a su salida. También presenta un umbral de filtrado inferior para discriminar pulsos de energía mayor a dicho umbral. los pulsos salientes de los CFD de  $D_1$  y  $D_2$  son llevados a la entrada de *start* y *stop* respectivamente de un convertidor de tiempo en amplitudes (TAC). Este dispositivo produce a su salida un pulso analógico cuya amplitud es proporcional a la diferencia de tiempo entre la llegada del pulso en la entrada de *start* y la de *stop*. Este pulso analógico es el que se envía a la entrada de la placa analizadora de canales (adq.). Por último, entre el CFD de *stop* y el TAC se coloca un retardo, de manera de evitar que las coincidencias a tiempos pequeños entre  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  den como salida del TAC un pulso de tensión muy baja, ya que para pequeñas tensiones pueden encontrarse pérdidas de linealidad o ruido en los dispositivos electrónicos subsiguientes.

4-Placa analizadora de canales (MCA): como se dijo más arriba, esta placa tiene como entrada a la salida del TAC y como *gate* la salida del CO. Cuando se encuentra un pulso lógico en el *gate*, señal de la aparición de una coincidencia  $\gamma_1 - \gamma_2$ , el dispositivo habilita

la entrada permitiendo la llegada del pulso analógico del TAC. Una vez ingresado este último y por medio de un convertidor analógico-digital, incrementa en uno el contador de uno de los 256 canales. Este canal es seleccionado luego de la conversión, de acuerdo a una regla de proporcionalidad con la amplitud del pulso entrante. De esta forma, el número de canal se corresponde con el tiempo de retardo entre  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y la cantidad de cuentas en el canal, con la cantidad de decaimientos que tuvieron vida total dada por ese espacio de tiempo. La placa MCA es parte de un ordenador que acumula los datos así obtenidos.

Una mejora substancial en el tiempo de adquisición en los espectros PAC se obtiene reemplazando los CFD por discriminadores de fracción constante con ventanas (WCFD). Éstos presentan umbral inferior y superior para la discriminación de energías, lo cual permite eliminar la rama lenta.

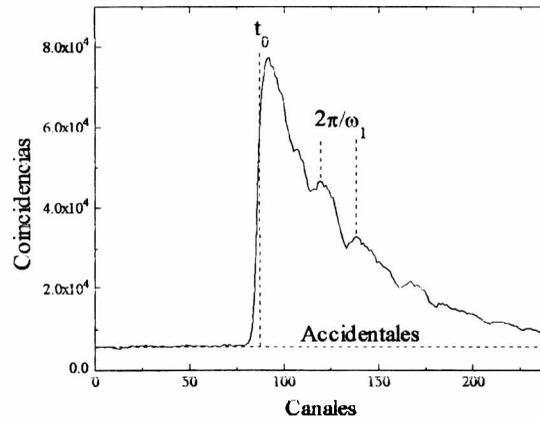
### 3.4 Análisis de los espectros de coincidencias

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

$$C(\theta, t) = AP_1\Omega_1\varepsilon_1P_2\Omega_2\varepsilon_2\varepsilon_cW^{\text{exp}}(\theta, t) + C_a \quad (3.1)$$

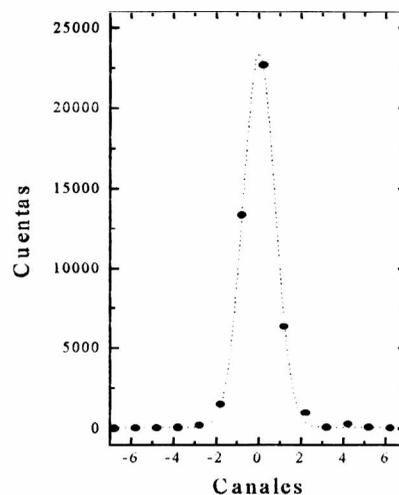
donde A es la actividad de la muestra radiactiva;  $P_1$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_1$  por cada desintegración del padre radiactivo del núcleo sonda,  $P_2$  es la probabilidad de emitir  $\gamma_2$  cuando ya ha sido emitido  $\gamma_1$ ;  $\Omega_i$  son los ángulos sólidos subtendidos por cada detector;  $\varepsilon_{1,2}$  son las eficiencias de los cristales para la detección de los  $\gamma_{1,2}$  y  $\varepsilon_c$  es 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. 3.5 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 3.5. 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 son simultáneas, se detectan distribuidos temporalmente. En la Fig. 3.6 se observa el gráfico de una función respuesta.



**Figura 3.6. Función respuesta del equipo experimental. La línea de puntos corresponde al ajuste con una gaussiana.**

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

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = \frac{\int_0^{\infty} r(t-t')e^{t'/\tau}W(\theta, t)dt'}{\int_0^{\infty} r(t-t')e^{t'/\tau}dt'} = 1 + A_{22}^{\text{exp}}G_{22}^{\text{exp}}(t)P_2(\cos\theta) \quad (3.2)$$

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.

De las expresiones (3.1) y (3.2) vemos que midiendo las coincidencias a  $90^\circ$  y a  $180^\circ$  podemos independizarnos de todas las constantes de la Ec. (3.1) si construimos la llamada *relación de asimetría o espectro PAC* de la siguiente forma:

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + C(90^\circ, t) - 3C_a} \quad (3.3)$$

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

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_i f_i G_{22}^i(\omega_Q, \eta, t) \quad (3.4)$$

siendo  $A_{22}^{\text{exp}}$  la anisotropía experimental de tiempo cero,  $G_{22}^i$  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

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

A modo de ejemplo, en esta sección mostraremos parte del estudio PAC realizado en la perovskita  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , luego de su desintegración y reacción con Si a  $1050^\circ\text{C}$ , 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. 3.7 (a) podemos ver un espectro PAC característico. Los resultados del ajuste muestran que la sonda ocupa un sitio con población  $f_1$ . El resultado del ajuste para esta interacción está representado con línea llena en la parte (a) de la figura, mientras que los datos experimentales se muestran como puntos con sus respectivas barras de errores. La frecuencia obtenida se observa en la transformada de Fourier de los datos experimentales (Fig. 3.7 (b)).

El  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  se midió en función de la temperatura desde temperatura ambiente (RT) hasta  $1050^\circ\text{C}$ . Luego de la medida a  $1050^\circ\text{C}$ , se realizó una última medida a temperatura ambiente observando que un proceso irreversible de reacción con el Si del contenedor se había efectuado. Los parámetros hiperfinos obtenidos a  $1050^\circ\text{C}$  y a RT final se corresponden con el compuesto silicón. Los parámetros hiperfinos obtenidos en la medida a  $1050^\circ\text{C}$  y en la última medida a RT se detallan en la tabla 1.

1050° C	f1=100%	$\omega_q=98.44$ Mrads/s	$\eta= 0.0_0$	$\delta= 0.04_4$
RT	f1=100%	$\omega_q=106.64$ Mrads/s	$\eta= 0.0_0$	$\delta= 0.03_4$

**Tabla 1: Parámetros hiperfinos del  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  correspondientes a  $1050^\circ\text{C}$  y RT.**

En la primera medida a temperatura ambiente (Fig. 7 (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:

$$R(t) = A'_{22} (f'_1 G_{22}^1(t)) \quad (3.5)$$

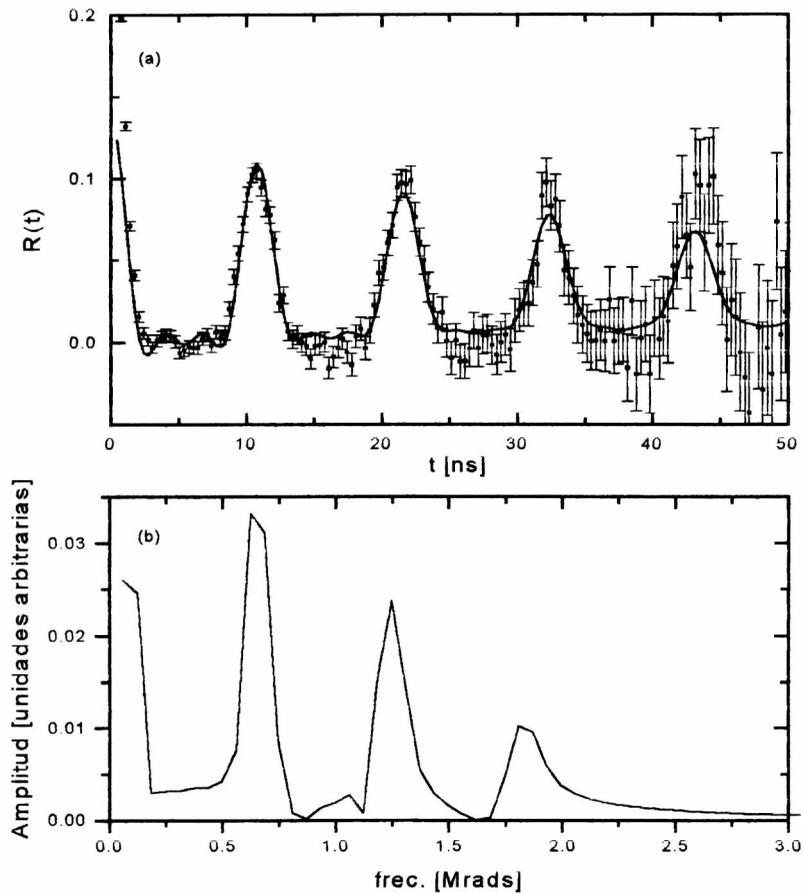
donde los parámetros primados son los obtenidos por el ajuste, definimos:

$$A'_{22} = A_{22}^{\text{EXP}} (1 - f_2), \quad f'_1 = (1 - f_2) f_1 \quad (3.6)$$

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:

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (3.7)$$

De esta forma, de los valores experimentales obtenidos con  $A'_{22}=0.1385$  encontramos que las poblaciones son  $f_1=52\%$ ,  $f_2=4\%$ .



**Figura 3.7 (a) función de correlación angular obtenida para silicón. (b), transformada de fourier del espectro.**

1 PZT sol gel, poner ref

# *Capítulo IV: Métodos de Preparación de Muestras y Caracterización por RX*

## **4.1 Introducción**

El estudio de la detección de gradientes de campo eléctricos no nulos en fases cúbicas presenta un problema complejo a la interpretación debido la variedad de fenómenos que pueden originarlos, y la existencia simultánea de los mismos. Este resultado se encuentra íntimamente relacionado con la presencia de defectos y vacancias de oxígenos en las muestras, así como de las distorsiones locales introducidas en la red por la distribución al azar en sitios B de cationes con distintos tamaños. La forma en que se distribuyen las vacancias de oxígenos en los microcristales y su acoplamiento a la sonda PAC  $^{181}\text{Ta}$  con valencia +5, obscurecen el panorama debido a la imposibilidad de controlar estos efectos en forma externa. En el decaimiento del estado excitado del  $^{180}\text{Hf}$  se produce una cascada con una energía media de retroceso nuclear de 30 eV, suficiente para producir sitios intersticiales y desorden local alrededor del mismo. En el estudio de esta problemática resulta de importancia fundamental el comportamiento con la temperatura de los EFGs. Asimismo, los distintos métodos de preparación de muestras pueden producir, una vez terminada la síntesis, distintas concentraciones de vacancias de oxígenos.

En el presente capítulo se detallan las diferentes formas utilizadas para sintetizar las muestras cuyas mediciones PAC se describirán en los capítulos subsiguientes. También se describe el análisis realizado sobre espectros XRD de las mismas, y en el caso del  $\text{SrHfO}_3$  de conductividad y NRD.

## 4.2 La familia $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$

En el año 1965 W. Payne y V. Tennery (ref), a través de estudios de constante dieléctrica y difracción de RX, determinaron el diagrama de fases (Fig. 4.1) de la mezcla de compuestos  $\text{BaTiO}_3/\text{BaHfO}_3$ . En el diagrama puede verse que la temperatura de Curie ( $T_c$ ) es monótonamente decreciente con la concentración de Hf, mientras que las transiciones romboédrica-ortorrómbica y ortorrómbica-tetragonal se producen a temperaturas mayores según dicha concentración, de manera tal que las líneas divisorias convergen a un punto cuádruple. Para concentraciones de Hf mayores que el 25%, el  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  es cúbico por encima de temperatura ambiente (RT).

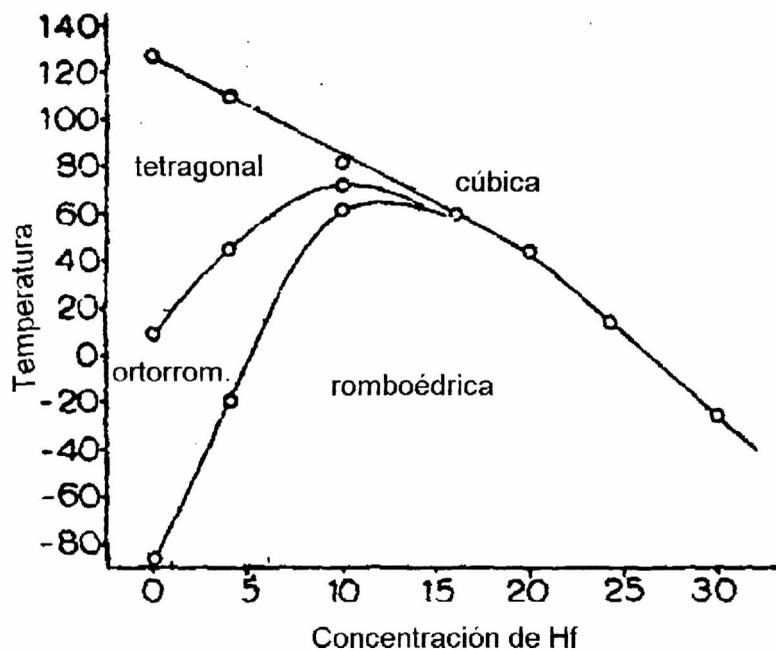


Fig. 4.1. Diagrama de fases del  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  según Payne et al. (ref)

### 4.2.1 Método de preparación

Las muestras de  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  fueron obtenidas por el método de reacción de estado sólido. Se mezclaron cantidades estequiométricas  $\text{HfO}_2$  (Aldrich 99,998% de

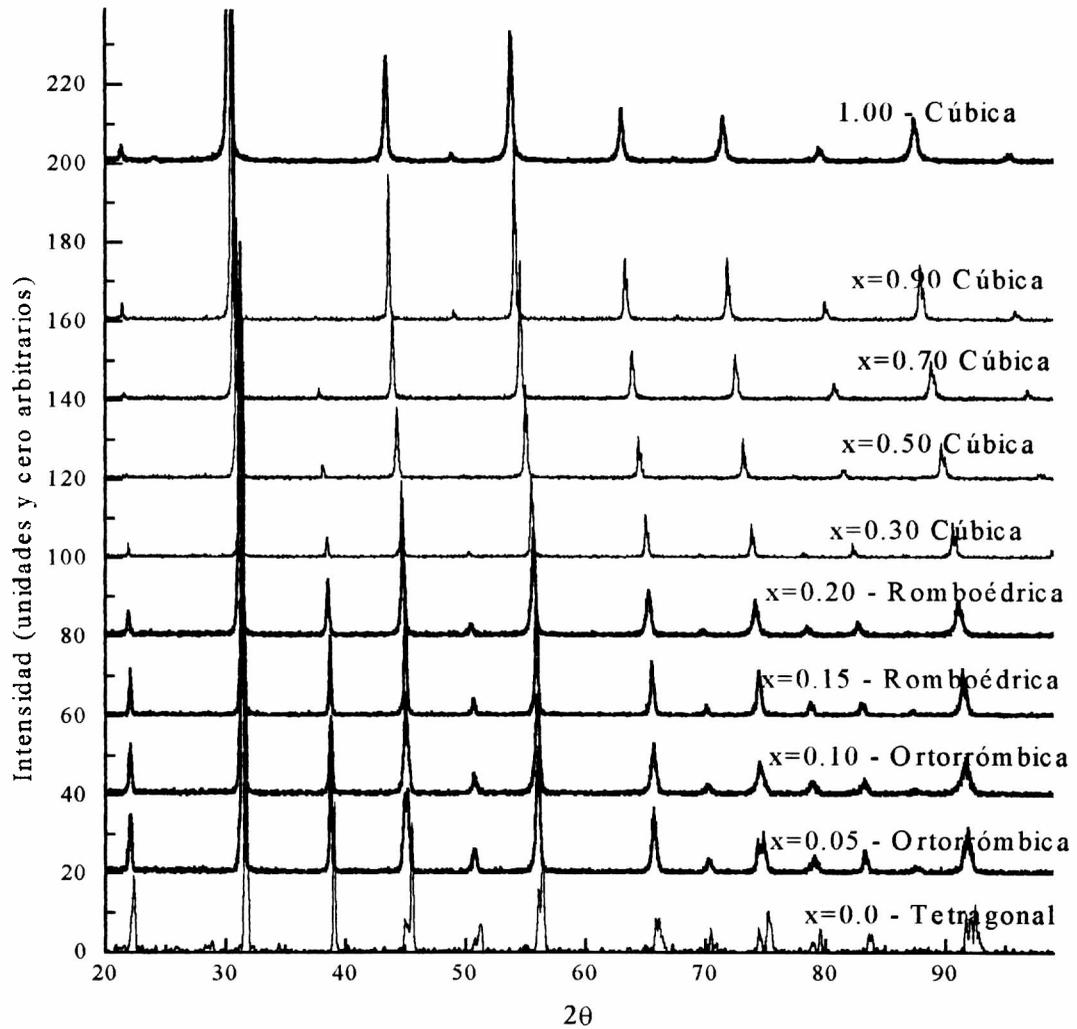
pureza), BaCO<sub>3</sub> (Johnson Matthey Chemicals Grade I, 99,99% de pureza) y TiO<sub>2</sub> (Riedel-de Haen, 99,95% de pureza) en morteros de ágata, de manera de obtener concentraciones  $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,50, 0,70, 0,90, 0,95$  y 1. Luego se hicieron pastillas en una prensa con una presión de 80 MPa, las que se calcinaron a 1000°C durante 24 h. Luego del enfriado, las muestras se molieron, nuevamente se pastillaron y calcinaron a 1300°C durante 5 hs. El análisis de RX que mostraremos en la sección siguiente nos permite descartar la presencia de distintas fases por falta de reacción o mal mezclado. Con este método de preparación de las muestras es de esperarse hasta un 1% de vacancias de oxígenos producidas durante la etapa del calcinamiento (refs).

#### 4.2.2 Análisis XRD

Los espectros de rayos-X se realizaron por medio de un generador de rayos de Potencial Constante PW 1729. Los difractogramas fueron tomados entre 5° y 125°, con pasos de 0.02° y 0.4s de exposición por paso. En la Figura 4.2 se muestran los espectros obtenidos. A medida que la sustitución de Hf aumenta, el ensanchamiento de la celda produce un continuo corrimiento de los picos hacia ángulos menores. También puede verse en la figura la ausencia de múltiples fases en todos los espectros.

Para la determinación de las constantes de red y grupos espaciales se utilizó el programa DBWS-9411PC para refinamiento de estructuras cristalinas basado en el método de Rietveld (refs). Si bien con este tipo de espectros no es posible resolver las posiciones atómicas, en especial la de los oxígenos, este método nos permite comparar los ajustes entre distintas estructuras cristalinas. Los parámetros libres de los ajustes fueron: el factor general de escala, tres parámetros de ancho a mitad de altura con contorno gaussiano, los parámetros isotrópicos de temperatura, los lados de celda, los coeficientes de un polinomio de tercer grado para el fondo y el corrimiento del punto cero del eje  $2\theta$ . Ningún efecto se observó liberando los parámetros de orientación preferencial, asimetría y textura. Los resultados de los ajustes junto con el grupo espacial obtenidos se observan en la tabla 1. En ella se incluyen resultados previos obtenidos por A. Ayala<sup>1</sup> para bajas

concentraciones de Hf. En la Figura 4.3 se muestra el resultado de ajuste para  $x=0.5$ , y en la figura 4.5 la variación de los parámetros de celda y del volumen de celda con la concentración de Hf.



**Figura 4.2** Espectros XRD de la familia  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  para  $x=0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,50, 0,70, 0,90, 0,95$  y  $1$ .

x	simetría	grupo espacial	a	b	c	$\alpha$
0.00 <sup>2</sup>	tetragonal	P4MM	3.9909 <sub>3</sub>	4.0365 <sub>5</sub>		
0.05 <sup>1</sup>	ortorrómbica		3.9979 <sub>2</sub>	5.6829 <sub>6</sub>	5.6873 <sub>6</sub>	
0.10 <sup>1</sup>	ortorrómbica		4.006 <sub>1</sub>	5.6819 <sub>2</sub>	5.704 <sub>5</sub>	
0.15 <sup>1</sup>	romboédrica		4.0272 <sub>1</sub>			89.92 <sub>9</sub> °
0.20 <sup>1</sup>	romboédrica		4.0384 <sub>1</sub>			89.86 <sub>1</sub> °
0.30	cúbica	PM3M	4.0554 <sub>2</sub>			
0.50	cúbica	PM3M	4.0891 <sub>3</sub>			
0.70	cúbica	PM3M	4.1189 <sub>3</sub>			
0.90	cúbica	PM3M	4.1542 <sub>2</sub>			
0.95	cúbica	PM3M				
1.00	cúbica	PM3M	4.1892 <sub>3</sub>			

Tabla I. Constantes de celda obtenidas por el método Rietveld para las distintas concentraciones

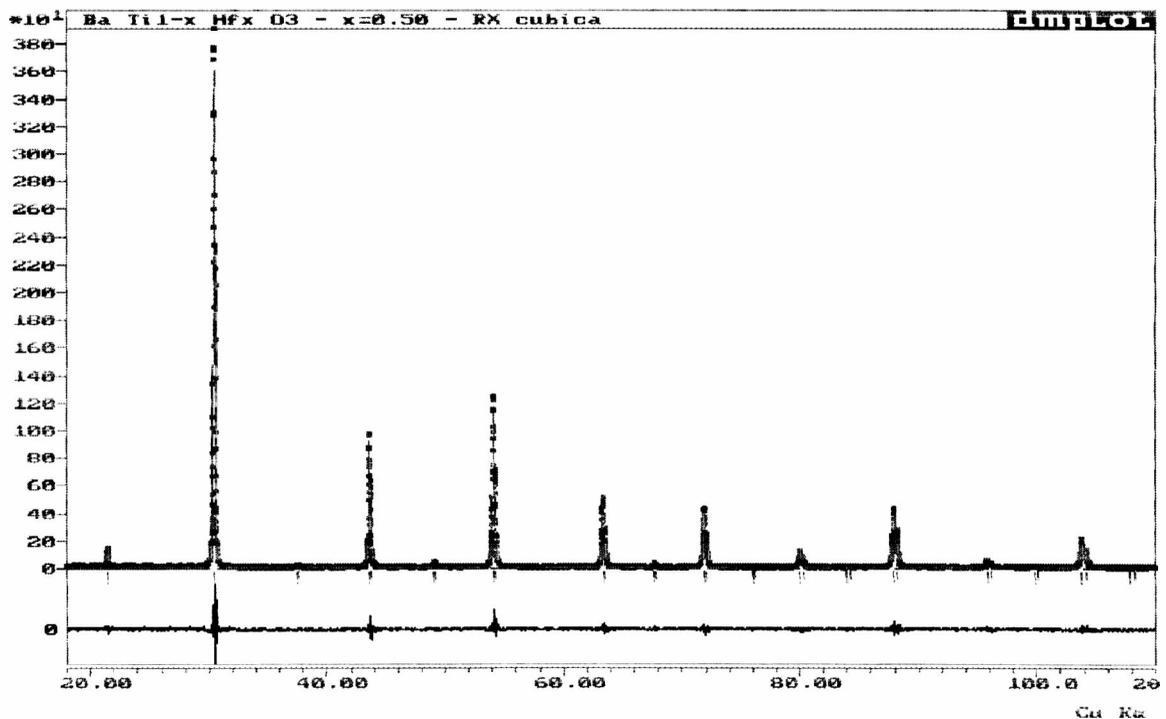


Figura 4.3. Refinamiento del espectro XRD para x=0.50. La línea de puntos representa la diferencia entre el espectro experimental y el generado por los datos del ajuste.

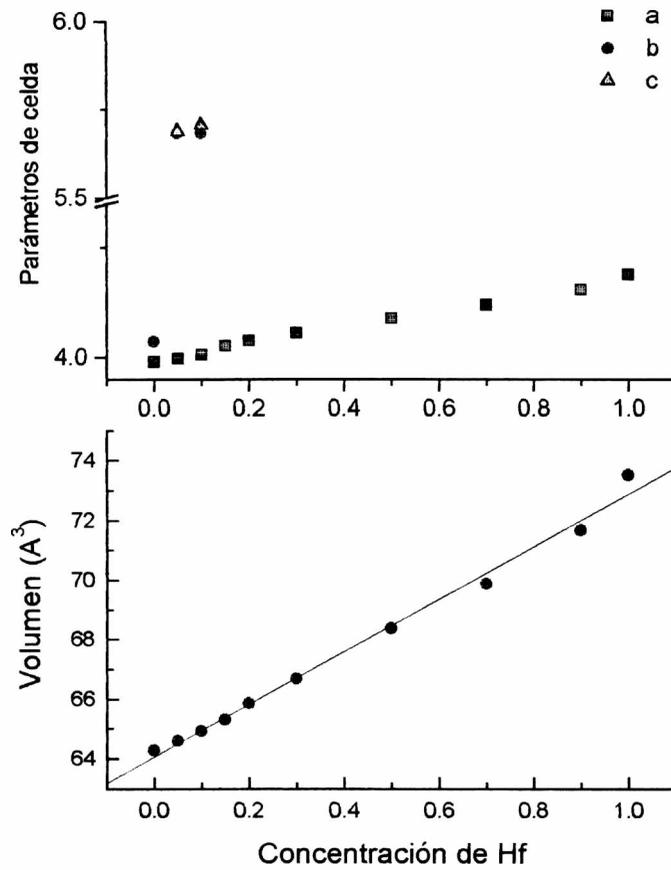


Figura 4.5 Parámetros de celda y volumen de celda en función de la concentración de Hf.

### 4.3 El BaHfO<sub>3</sub>

Muestras de BaHfO<sub>3</sub> fueron obtenidas por dos métodos: el primero, por sinterizado como se describió en la sección anterior. Una segunda muestra fue obtenida por el método hidrotérmico<sup>3</sup>. Este método consiste en la precipitación de óxidos en agua a altas temperaturas y presiones (normalmente, entre el punto de ebullición y 374° y 15 Mpa). En el proceso hidrotérmico no es necesaria la calcinación final como en las técnicas de Sol-Gel o co-precipitado, etapa en la cual se supone se forman la mayor cantidad de

vacancias de oxígenos, o las molindas donde pueden formarse otro tipo de defectos o impurezas. Además permite un gran control de la estequiometría y homogeneidad de la muestra. Los parámetros obtenidos por ajuste con el método Rietveld se indican en la Tabla II. Los parámetros libres del ajuste son los mismos indicados en la sección anterior.

<b>BaHfO<sub>3</sub></b>	<b>grupo</b>	<b>a</b>
hidrotérmico	Pm3m	4.1842
sinterizado	Pm3m	4.1791

**Tabla II Parámetros de celda obtenidos para el BaHfO<sub>3</sub>**

#### 4.4 El SrHfO<sub>3</sub>

Para este compuesto también hemos preparado dos series de muestras. La primera siguiendo el proceso de sinterizado mezclando proporciones estequiométricas de HfO<sub>2</sub> y SrCO<sub>3</sub>. La segunda muestra fue preparada por el método LHPG<sup>4</sup> (Laser Heated Pedestal Growth). Este método permite construir cristales cilíndricos de aproximadamente 1 mm de diámetro por 2 cm de longitud. El mismo consiste en la reacción ultra-rápida inducida por un láser que incide sobre una muestra de mezcla estequiométrica de los óxidos constituyentes en polvo, generando una fibra monocristalina, la cual se va deslizando en longitud a medida que se produce. Con este método se ha probado que en el caso de SrHfO<sub>3</sub>, pueden obtenerse muestras con un porcentaje menor que 0.001 de vacancias de oxígeno<sup>4</sup>. Para este compuesto el nivel de vacancias es de fácil determinación, debido a cambios notables en la coloración original (transparente), más una variación de 5 órdenes de magnitud en la resistividad eléctrica con sólo un 1% de vacancias. Para las medidas PAC de esta muestra, los monocristales fueron previamente molidos a polvo fino.

En la tabla III se indican los resultados del ajuste con el programa POTATO<sup>5</sup> de los espectros de ambas muestras, obtenidos por difracción de neutrones de polvos<sup>6</sup>.

Sinterizado

a= 5.7889

b= 8.1716

c= 5.7769

Pnma

Sr	0.01903	0.25	0.99414
Hf	0.00	0.00	0.50
O(1)	0.28187	0.03378	0.71610
O(2)	0.48670	0.25	0.06365

#### 4.5 La familia $PbZr_xTi_{1-x}O_3$

##### 4.5.1 Método de Preparación

Para los análisis PAC y XRD, fueron preparadas muestras de  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  para  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9$  y  $1$  por el método de reacción en fase sólida descrito previamente. Las muestras de polvos fueron obtenidas mezclando cantidades estequiométricas de PbO (Johnson Matthey Chemicals Grade I, 99.99 pureza),  $ZrO_2$  (Fluka Chemie AG, 99.98% pureza con ~3% de  $HfO_2$ ) y  $TiO_2$  (Riedel-de Haen, 99.5% pureza) en atmósfera de PbO para obtener las distintas concentraciones de  $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ . Las muestras fueron secuencialmente molidas y calcinadas a temperaturas de 773, 1073 y 1273 K. El tiempo de calcinación para cada temperatura fue de 6h. En el proceso de preparación se tuvo cuidado de no pasar estas temperaturas porque se ha observado que

estos compuestos se disocian alrededor de los 1373 K. La evolución térmica de cada concentración fue controlada por medio de análisis XRD. Los espectros de difracción muestran que las distintas muestras de PZT están casi completamente formadas luego de la calcinación a 1073 K.

#### 4.5.2 Caracterización por XRD

Las muestras preparadas como se describe más arriba fueron caracterizadas a RT por XRD utilizando el programa de refinamientos usando el Método de Rietveld. ~~REPS~~. Los parámetros libres para los refinamientos son idénticos a los ya mencionados en los compuestos anteriores. Con este procedimiento, se determinaron los parámetros de celdas y el grupo espacial. Además, el análisis de los espectros nos permite descartar la posibilidad de la existencia de otros compuestos. En la figura 4.6 se muestra la variación de los parámetros de red en función de la concentración de Ti y en la figura 4.7 un gráfico del resultado del refinamiento para la concentración 90:10. Los mejores refinamientos se obtuvieron utilizando los grupos espaciales R3c para  $x=0.90$  y  $0.80$ , R3m para  $x=0.60$  y P4mm para  $x=0.40, 0.20, 0.10$  y  $0$ , en buen acuerdo con reportes previos ~~(ver ver paper PZT)~~. Para la fase romboédrica, el valor del parámetro de celda correspondiente al eje c es referenciado como el parámetro hexagonal de celda doble ~~[ver ref paper PZT]~~. Si bien el valor del eje c para la concentración 60:40 no está duplicado porque la superestructura presumiblemente existe por debajo de RT, el parámetro de red de este eje ha sido también duplicado en el gráfico para permitir comparación directa con las otras concentraciones que a esa temperatura se encuentran en la fase FR(LT). En esta figura puede verse también que los parámetros de celda se incrementan a medida que crece la concentración de Zr, debido al radio iónico mayor de este último.

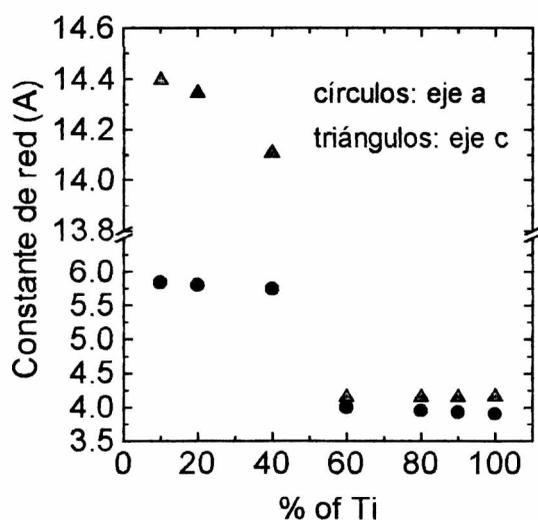


Figura 4.6. Constantes de red a RT en función de la concentración de Ti en PZT. Para la concentración 60:40, el parámetro c ha sido duplicado.

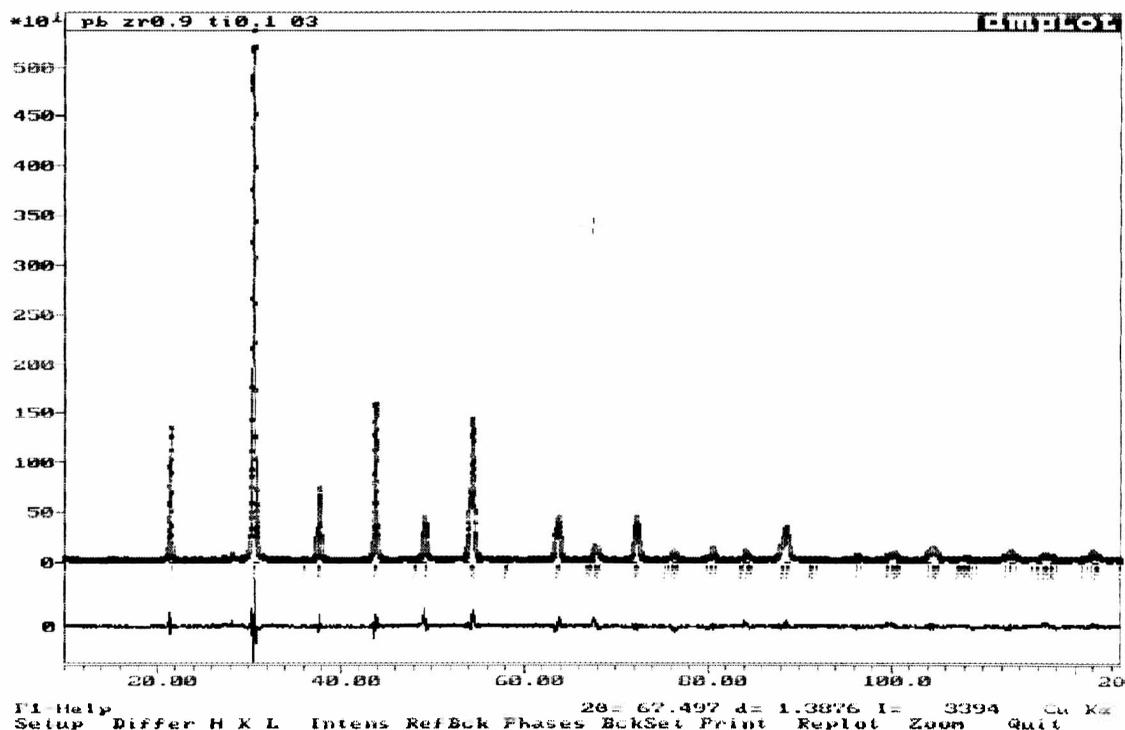


Figura 4.7. Resultado del refinamiento en PZT 90:10. La línea azul representa la diferencia entre el espectro calculado y el medido.

---

<sup>1</sup> Tesis de Ale.

<sup>2</sup> G.H. Kwei, A. C. Lawson, S.J.L. Billinge y A. W. Cheong. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 2368.

<sup>3</sup> W. J. Dawson, *Ceramic Bulletin* **67**, (1988), 1673.

<sup>4</sup> J. A. Guevara, S. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, M. T. Fernández, P. de la Presa, A. Ayala y A. López García, Proceedings del "The 5<sup>th</sup>. European Conference on Powder Diffraction", Parma, Italy, Mayo 1997. ~~Revisión: octubre 2000~~

<sup>5</sup> P. M. Woodward, *Acta Cryst.* **B53**, 32-43 (1997)

<sup>6</sup> J. A. Guevara, S. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, M. T. Fernández, P. de la Presa, A. Ayala y A. López García, Proceedings del "The 5<sup>th</sup>. European Conference on Powder Diffraction", Parma, Italy, Mayo 1997.

<sup>6</sup>

# ***Capítulo V: Resultados de espectroscopía PAC en BaTi<sub>x</sub>Hf<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>***

## **5.1 Introducción**

Los espectros PAC fueron realizados con el equipo experimental descrito en el capítulo III. Las muestras fueron irradiadas con neutrones térmicos con un flujo de  $1 \times 10^{13}$  /s a 60°C de manera de activar la sonda  $^{181}\text{Ta}$  según se describió en el capítulo II. El tiempo de irradiación fue calculado para cada muestra de acuerdo a su peso y contenido de Hf de manera de obtener una intensidad de 200  $\mu\text{Ci}$ . En este capítulo se mostrarán los resultados sobre  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  para  $x=0.70, 0.50, 0.30, 0.10$  y  $0.05$ , en función de la temperatura por encima de RT. Para estas concentraciones, de acuerdo al diagrama de fases de Payne et al.<sup>1</sup>, los compuestos se halla en la fase cúbica. Estos resultados se cotejarán con resultados previos<sup>2</sup> obtenidos en esta familia para otras concentraciones:  $x=0.95, 0.90, 0.85$  y  $0.80$ . A tal efecto, al equipo experimental se le agregó un horno de cerámica colocado en el centro de los detectores, junto con un controlador de temperatura con una estabilidad mayor que 1°C. Una vez obtenidos los espectros, los parámetros hiperfinos son obtenidos a través de un programa de ajustes por cuadrados mínimos.

## **5.2 El BaTi<sub>0.70</sub>Hf<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>.**

En la figura 5.1 pueden observarse algunos de los espectros PAC obtenidos junto con el ajuste correspondiente. En ella se ve la presencia de una perturbación estática única y muy distribuida. Los ajustes se realizaron tomando el perfil Lorentziano para la distribución de frecuencias. En la figura 5.2 están graficados los parámetros hiperfinos

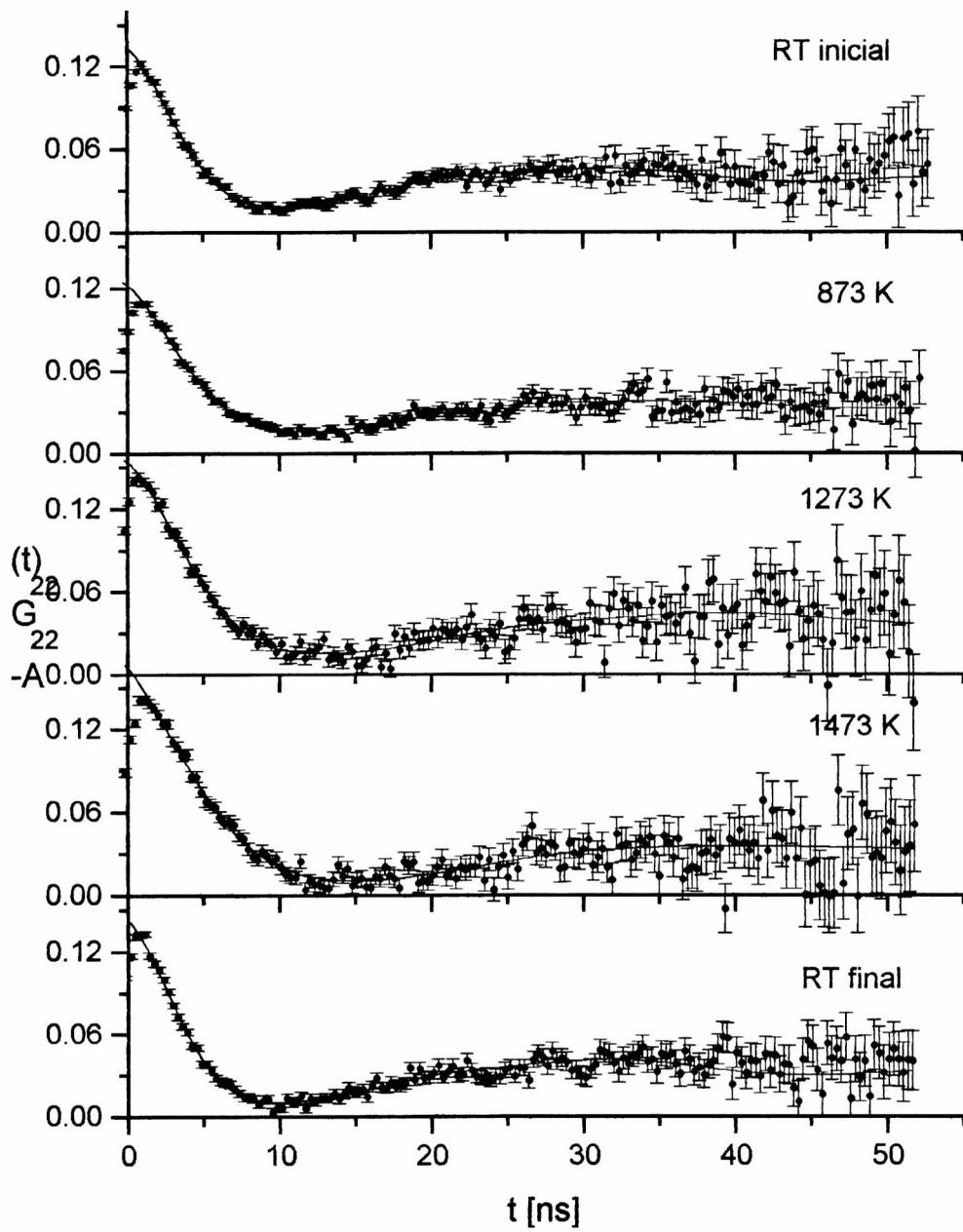
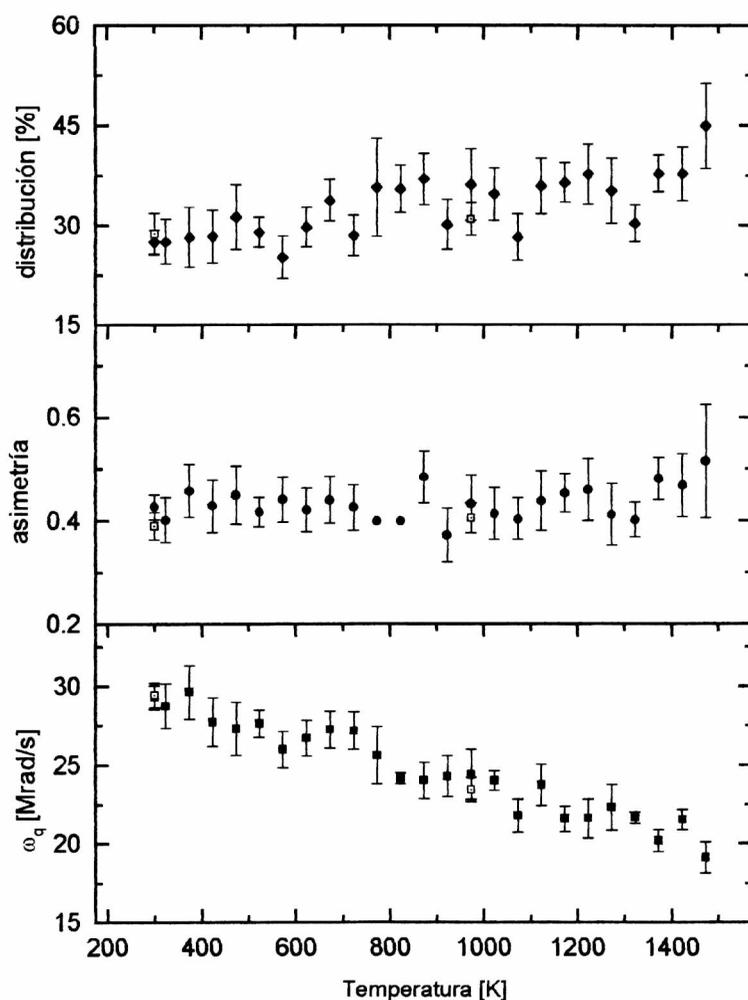


Figura 5.1. Espectros PAC de  $\text{BaTi}_{0.70}\text{Hf}_{0.30}\text{O}_3$  a distintas temperaturas.



**Figura 5.2. Parámetros hiperfinos del  $\text{BaTi}_{0.70}\text{Hf}_{0.30}\text{O}_3$ . Los cuadrados con punto central se corresponden con medidas tomadas posteriormente al ascenso a 1473 K.**

obtenidos de los ajustes. La secuencia de medidas fue: desde RT hasta 1473 K en intervalos de a 50 K, luego un descenso de temperatura para tomar un punto a 973 K, y finalmente otro a RT. En la figura 5.2, estos dos últimos están graficados sin relleno con punto central. Para este compuesto (70:30), la frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  desciende casi linealmente con la temperatura. La disminución de la misma es del orden del 40 % en un intervalo de 1200 K. El parámetro de asimetría  $\eta$  es prácticamente constante con la temperatura, con un valor promedio  $\eta \sim 0.42$ . Al disminuir la frecuencia cuadrupolar conforme aumenta la temperatura, el error en la determinación del parámetro de asimetría

aumenta, debido al corto tiempo de la vida media de la sonda (10.8 ns) comparado con el período de la frecuencia. El parámetro de distribución  $\delta$  presenta valores altos y crecientes con la temperatura. Para estos conjuntos de parámetros hiperfinos, la corrección por correlación que debiera hacerse sobre los parámetros es muy pequeña, y los valores ajustados caen dentro de las barras de error experimental. Las dos últimas medidas a 973 K y RT presentan los mismos parámetros hiperfinos (dentro del error experimental) que los obtenidos antes de la secuencia de calentamiento, mostrando la reversibilidad de los posibles reacomodamientos ocurridos durante el recocido. En este compuesto, la presencia de una frecuencia cuadrupolar no nula en todo el intervalo de temperaturas medido, no se condice con la simetría cúbica que presenta. Más adelante se discutirá sobre este punto. Otro comportamiento llamativo yace en el crecimiento del parámetro de distribución con la temperatura.

### 5.3 El $\text{BaTi}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}\text{O}_3$

Para esta concentración (50:50) el desorden introducido en la sub-red B debido a la mezcla aleatoria de cationes de Ti y Hf es máximo. La serie de temperaturas de medición en este compuesto fue desde RT hasta 1273 K en intervalos de a 100 K, seguidos de una última medición nuevamente a RT. En la figura 5.3 se muestran algunas curvas seleccionadas de precesión de spin. Los espectros fueron ajustados con una interacción cuadrupolar estática simple, con perfil Lorentziano. En esta figura puede verse el crecimiento del valor de  $G_{22}(0)$  en función de la temperatura, objeto de análisis en trabajos previos<sup>3</sup>. En general este crecimiento puede observarse en todas las concentraciones medidas en este trabajo, luego de separar un término constante en el tiempo. En el trabajo de Tesis de A. Ayala, el mismo ha sido interpretado como la desexcitación irreversible de estados electrónicos generados post-irradiación. En la figura 5.4 se observan los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes. La frecuencia cuadrupolar es menor que para la concentración anterior, aunque también disminuye con la temperatura. Esta disminución es del orden del 20% en un intervalo de 1000 K, y su

comportamiento no es tan lineal como en la concentración 70:30, sino que permanece aproximadamente constante (dentro del error experimental) hasta una temperatura aproximada de 700 K para luego comenzar una rampa decreciente. El parámetro de asimetría  $\eta$  resulta aproximadamente constante en este rango de temperaturas, con un valor medio de 0.42 (idem concentración 70:30).

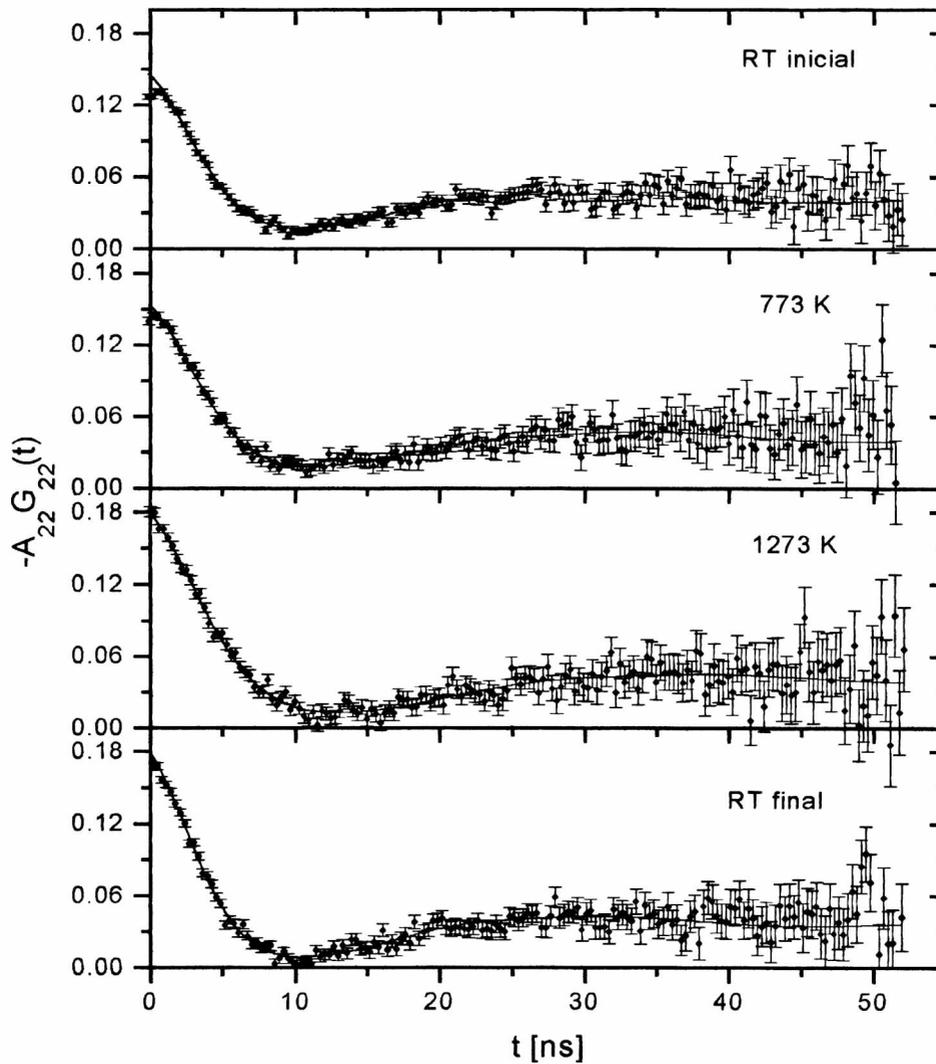
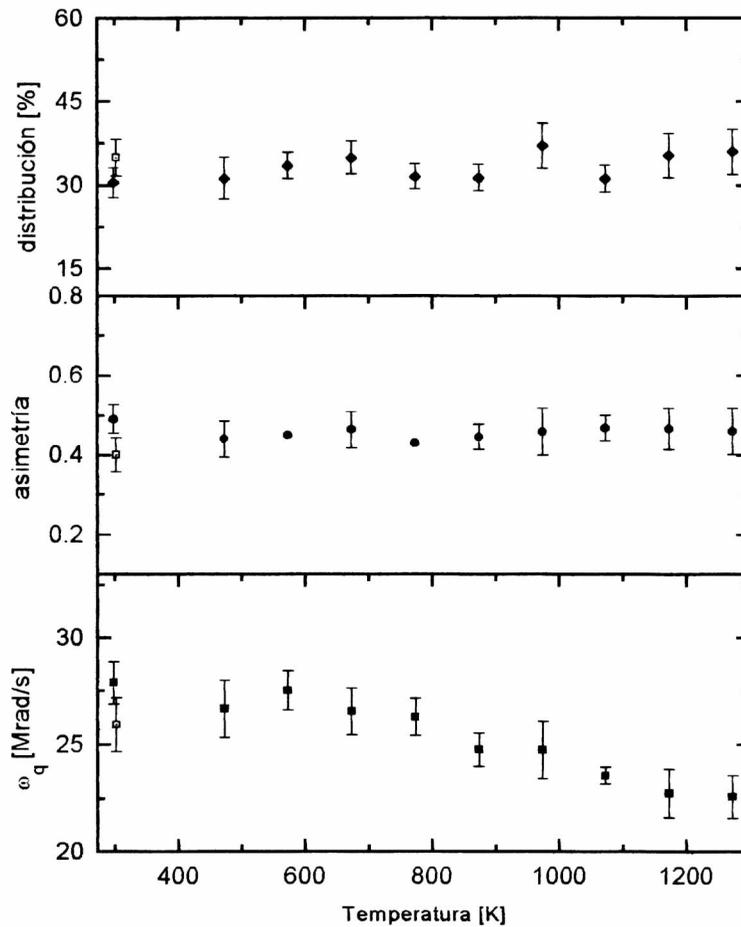


Figura 5.3. Espectros PAC de  $\text{BaTi}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}\text{O}_3$  a distintas temperaturas.

Lo mismo ocurre con el parámetro de distribución  $\delta$  con un alto valor medio de 0.35. Este último no presenta crecimiento con la temperatura, como en el caso de la concentración anterior. La medida última a RT muestra un alto grado de reversibilidad de los parámetros hiperfinos, aunque los valores a esta temperatura son, para la frecuencia cuadrupolar y para el parámetro de asimetría, ligeramente menores.



**Figura 5.4. Parámetros hiperfinos del  $\text{BaTi}_{0.50}\text{Hf}_{0.50}\text{O}_3$ . Los cuadrados con punto central representan la medida final a RT.**

Nuevamente nos encontramos ante la presencia de un EFG no nulo en una fase cúbica.

#### 5.4 El $\text{BaTi}_{0.30}\text{Hf}_{0.70}\text{O}_3$

Para esta concentración (30:70) la secuencia de medidas fue desde RT a 1173 K en intervalos de a 100 K, mas una medida final a RT. En la Figura 5.5 se muestran algunos de los espectros obtenidos, y en la Figura 5.6 los ajustes surgidos de los espectros. En este compuesto nuevamente los parámetros hiperfinos fueron obtenidos con una única interacción cuadrupolar estática muy distribuida.

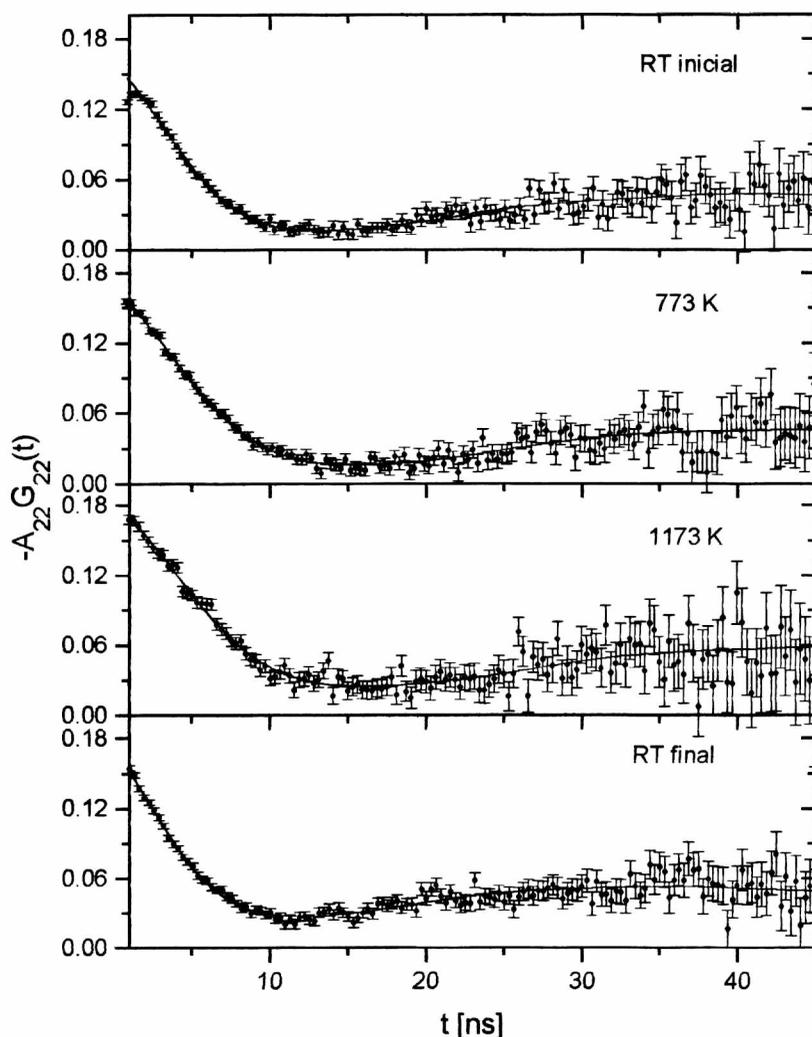
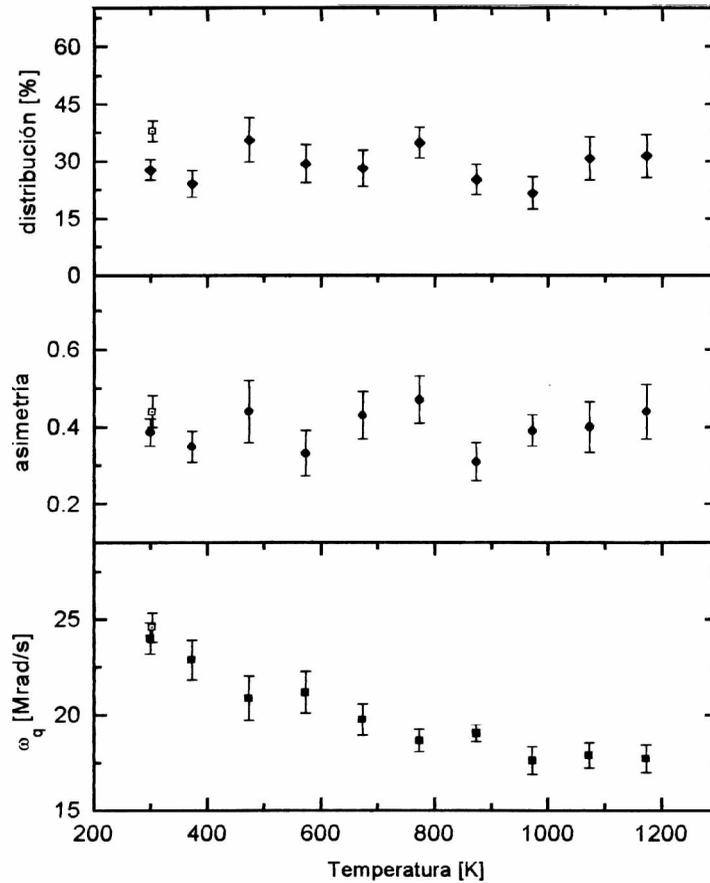


Figura 5.5. Espectros PAC de  $\text{BaTi}_{0.30}\text{Hf}_{0.70}\text{O}_3$  a distintas temperaturas.

La frecuencia cuadrupolar continua disminuyendo con respecto a las concentraciones anteriores 70:30 y 50:50 a iguales temperaturas. Además, la disminución de la frecuencia con la temperatura es del orden del 20 % sobre un intervalo de 900 K. Para esta concentración, la frecuencia cuadrupolar decrece más fuertemente en el intervalo de temperaturas que va desde RT a 973 K, y luego permanece constante hasta 1173 K.



**Figura 5.6. Parámetros hiperfinos del  $\text{BaTi}_{0.30}\text{Hf}_{0.70}\text{O}_3$ . Los cuadrados con punto central representan la medida final a RT.**

Los parámetros de asimetría y distribución presentan bastante dispersión. Estos parámetros, que están fuertemente correlacionados, son difíciles de determinar para frecuencias tan bajas y distribuciones tan altas. Posiblemente el origen de la dispersión radique en dicha correlación y la mala determinación del  $\eta$  para estos espectros debido a

un exceso de actividad de la muestra. La medida a RT final nuevamente muestra la reversibilidad de la variación de los parámetros hiperfinos con la temperatura. Sólo el parámetro de distribución es algo mayor que el obtenido a RT antes del calentamiento, pero este aumento está dentro del orden de la dispersión de este parámetro.

### 5.5 El $\text{BaTi}_{0.10}\text{Hf}_{0.90}\text{O}_3$

En esta concentración (10:90) la secuencia de medidas en función de la temperatura fue desde RT hasta 1273 K, tomando espectros cada 50 K, y luego una medida final a RT. En la figura 5.7 se observan algunos de los espectros PAC seleccionados, y en la figura 5.8 los ajustes obtenidos.

Los valores de la frecuencia cuadrupolar continúan disminuyendo según aumenta la concentración de Hf, a iguales temperaturas. Sin embargo la dependencia de la frecuencia con la temperatura es sensiblemente menor en esta muestra. La disminución es del orden del 10% en un intervalo de 1000 K, y continuamente decreciente. Los parámetros de asimetría y distribución presentan barras de error porcentuales muy grandes y bastante dispersión. En la figura 5.7 puede verse que, por la característica de los espectros, i.e. muy baja frecuencia y alta distribución, para una mejor determinación de estos parámetros debiera contarse con una sonda PAC de vida media al menos doble de la del  $^{181}\text{Ta}$ . De todas formas, de la observación de la figura 5.8 podría presuponerse que estos parámetros no presentan mayor dependencia con la temperatura al igual que los compuestos anteriores. Los valores obtenidos para el  $\eta$  también se encuentran alrededor del valor 0.42 en el intervalo que va de RT a 973 K y 0.38 de 973 a 1273 K. El parámetro  $\delta$  se encuentra alrededor de 0,37 en el intervalo que va de RT a 1073 K y 0.27 entre 1073 y 1223. Sin embargo, el parámetro  $\delta$  para la medida a 1273 K, que retoma el valor aproximado de 0.37 mostraría que la fluctuación anterior es debida sólo a la dispersión de los ajustes. La última medida a RT nuevamente presenta parámetros hiperfinos similares a los obtenidos antes del calentamiento de la muestra, asegurando la reversibilidad del proceso al que se sometió la muestra.

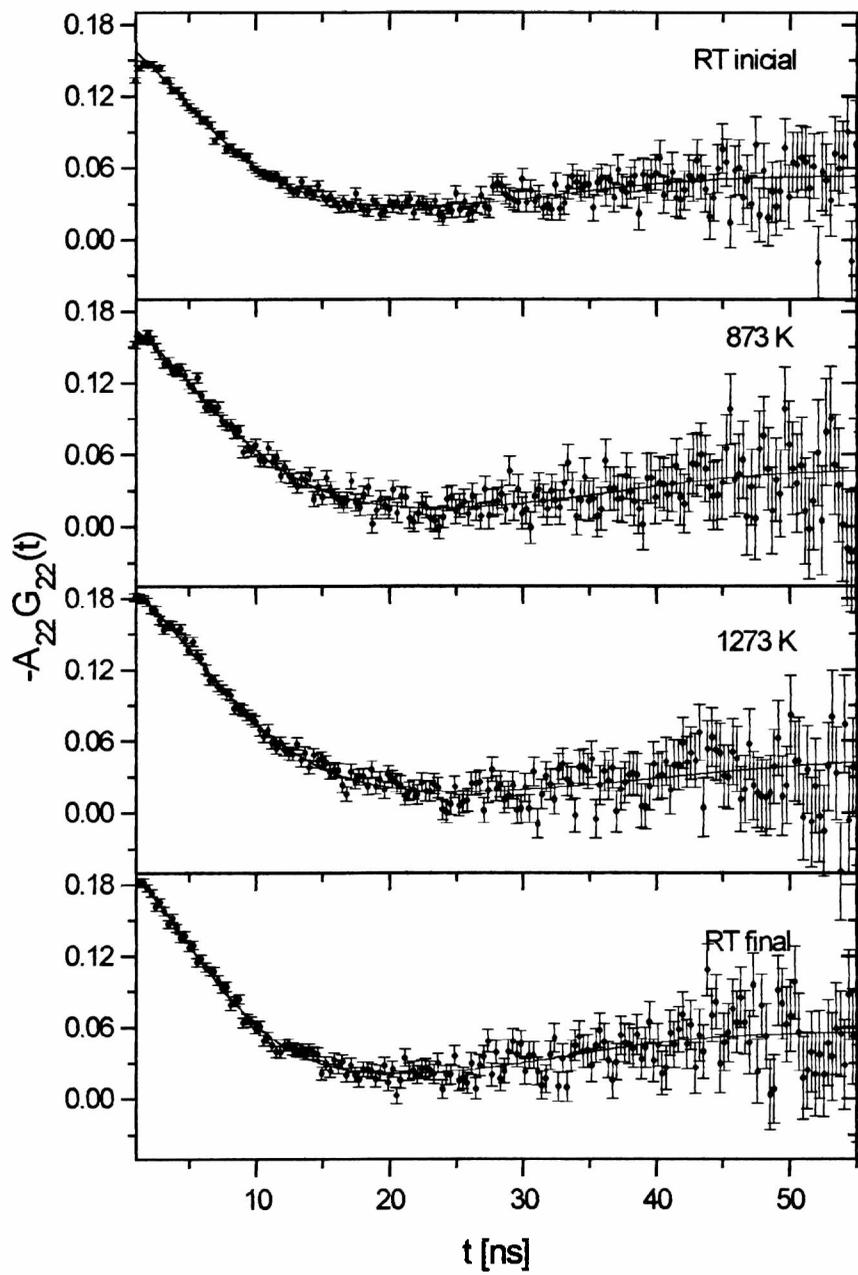
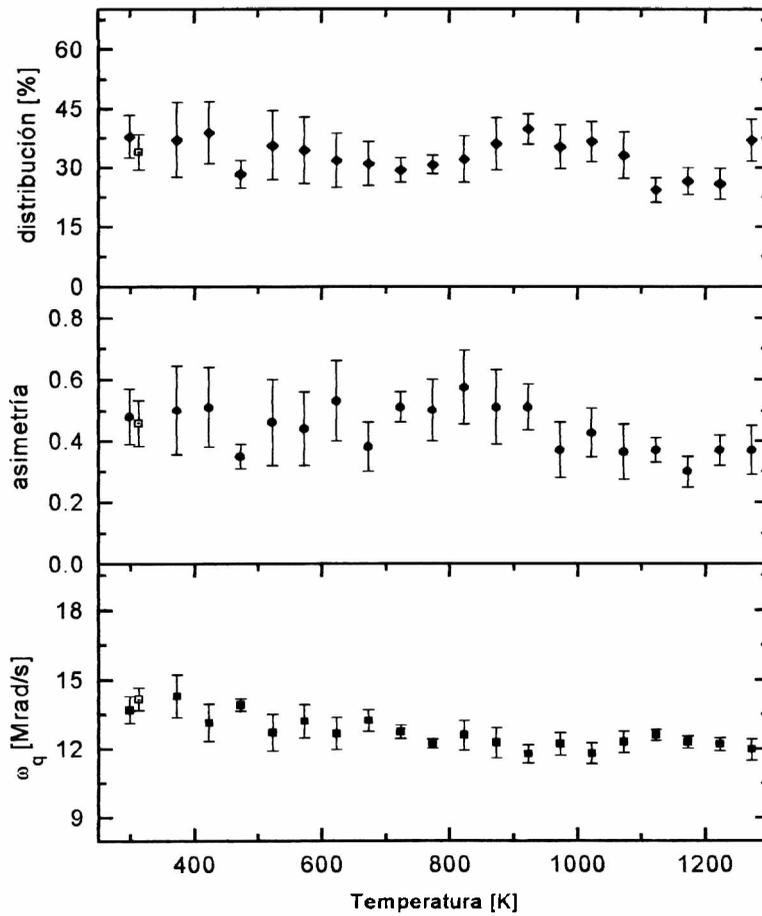


Figura 5.7. Espectros PAC de  $\text{BaTi}_{0.10}\text{Hf}_{0.90}\text{O}_3$  a distintas temperaturas.



**Figura 5.8. Parámetros hiperfinos del  $\text{BaTi}_{0.10}\text{Hf}_{0.90}\text{O}_3$ . Los cuadrados con punto central representan la medida final a RT.**

### 5.6 El $\text{BaTi}_{0.05}\text{Hf}_{0.95}\text{O}_3$

La secuencia de temperaturas para este compuesto fue, al igual que el anterior, desde RT hasta 1273 K en intervalos de 50 K más una medida a RT final. En la figura 5.9 se presentan algunas de las curvas de precesión de spin obtenidas. En esta concentración (05:95), como resultado de los ajustes obtenemos dos sitios de interacción cuadrupolar estática. El sitio mayoritario (~86%) se corresponde, de acuerdo a las concentraciones

anteriores medidas, con átomos de Hf ocupando sitios B de la perovskita. El segundo sitio, ajusta con los parámetros hiperfinos previamente obtenidos<sup>4</sup> para HfO<sub>2</sub> a las temperaturas correspondientes. Como resultado de la síntesis, vemos que ha quedado HfO<sub>2</sub> remanente. (ver RX del 0599) Para el análisis de los parámetros obtenidos, sólo se

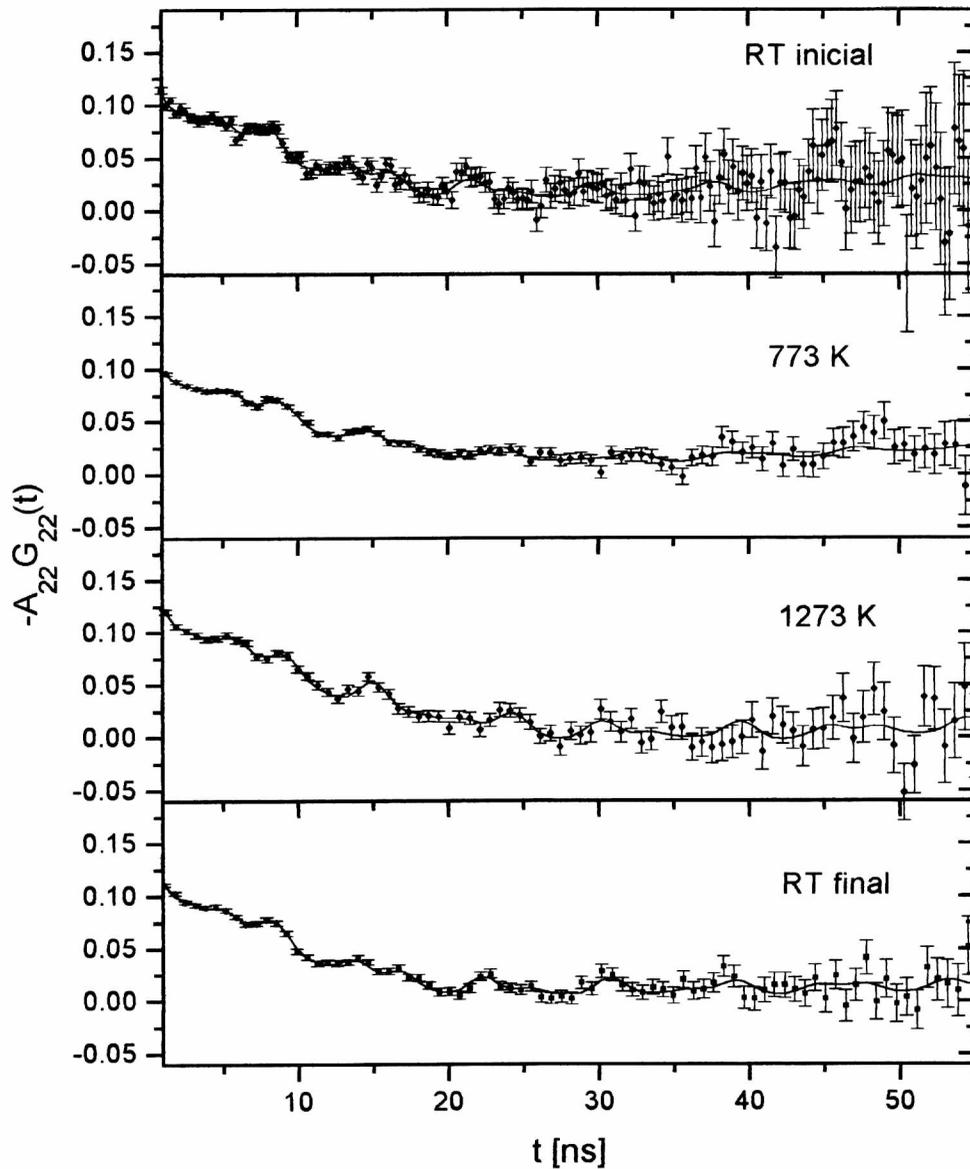
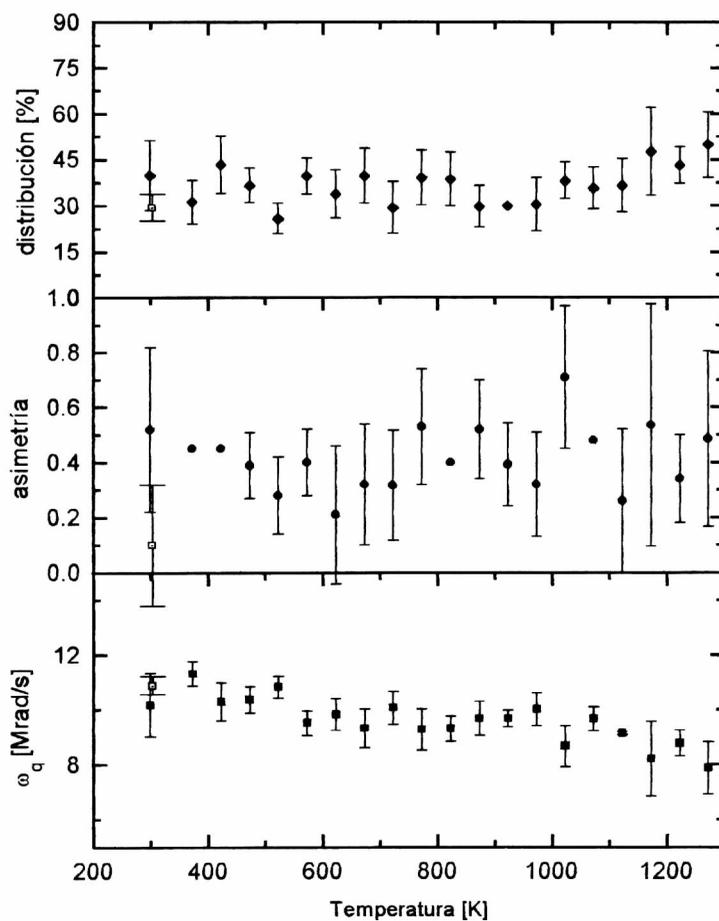


Figura 5.9. Espectros PAC de BaTi<sub>0.05</sub>Hf<sub>0.95</sub>O<sub>3</sub> a distintas temperaturas.

tenido en cuenta al sitio mayoritario, dejando de lado el comportamiento del otro compuesto mezclado. En la figura 5.9 mostramos los espectros obtenidos donde se ve claramente la presencia de la impureza. En la figura 5.10 pueden verse los parámetros hiperfinos obtenidos para el sitio mayoritario. La frecuencia cuádrupolar es, como en las concentraciones anteriores, decreciente con la temperatura, disminuyendo de manera lineal



**Figura 5.8. Parámetros hiperfinos del BaTi<sub>0.05</sub>Hf<sub>0.95</sub>O<sub>3</sub>. Los cuadrados con punto central representan la medida final a RT.**

con la misma. Si bien el valor de la frecuencia cuádrupolar está bastante bien determinado, las barras de error de los parámetros de asimetría y de distribución son porcentualmente

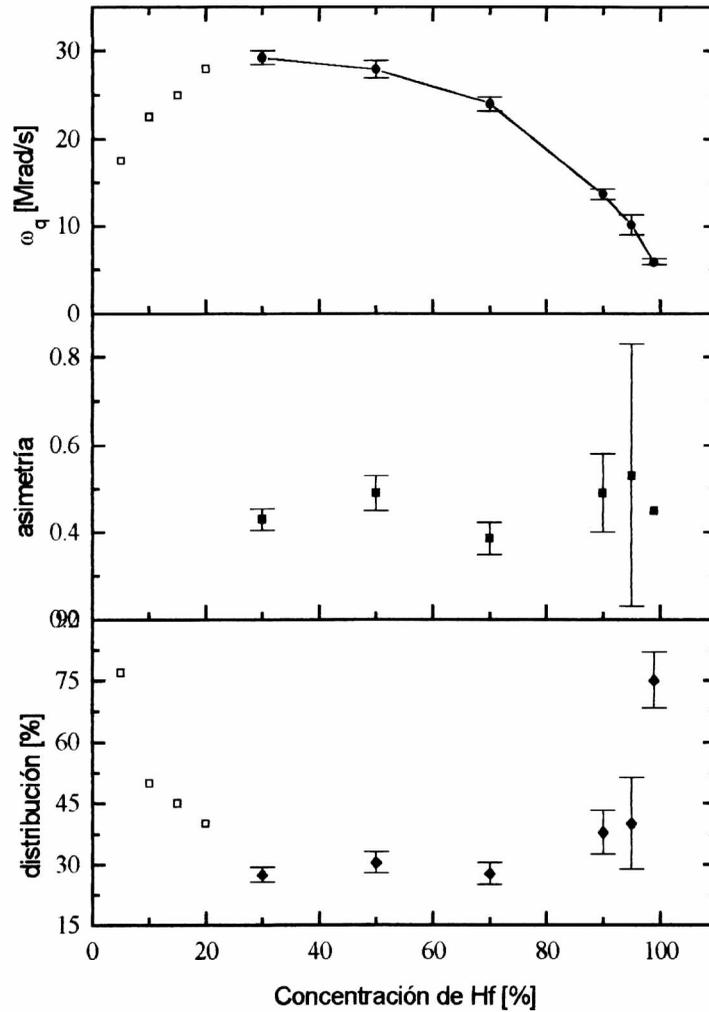
muy grandes. Los motivos de la indeterminación de estos parámetros son los mismos ya comentados para las concentraciones anteriores, agravados por la disminución de la frecuencia cuadrupolar para la concentración presente. La última medida a RT muestra la reversibilidad de las variaciones de los parámetros hiperfinos.

### **5.7 Análisis de los datos y comparación con las medidas para $x > 0.70$ .**

Con las concentraciones de Ti presentadas en este trabajo,  $x = 0.70, 0.50, 0.30, 0.10$  y  $0.05$ , junto con las estudiadas previamente ~~(REF)~~  $x = 0.01, 0.95, 0.0.90, 0.85$  y  $0.80$ , se tiene un análisis bastante completo dentro de la espectroscopía PAC de la familia de compuestos  $BaTi_xHf_{1-x}O_3$ . A estas concentraciones debemos agregarle el  $BaHfO_3$ , cuyos resultados se muestran en el capítulo siguiente debido a que presenta un comportamiento bastante diferente. Para este trabajo resulta de fundamental importancia el análisis del origen y comportamiento de los EFG en fases cúbicas. En los parámetros hiperfinos obtenidos para las concentraciones  $x = 0.95, 0.0.90, 0.85$  y  $0.80$ , A. Ayala observa usando esta espectroscopía signos de transiciones de fase, a temperaturas cercanas a las indicadas por Payne et al.usando medidas de constante dieléctrica. Estos signos en general se manifiestan más fuertemente a través de discontinuidades en el comportamiento con la temperatura de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$ . A la vez, de los espectros obtenidos para distintas concentraciones podría pensarse que la transición tetragonal-cúbica o romboédrica-cúbica se torna cada vez más difusa según aumenta la concentración de Hf. Por ejemplo, para  $x = 0.95$ , a una temperatura cercana a los 400 K se produce un fuerte cambio de pendiente en los parámetros  $\omega_q$  y  $\delta$ . Para  $x = 0.90$  existe un salto del 40 % del valor de la frecuencia  $\omega_q$  al pasar por sobre la temperatura de transición tetragonal-cúbico. Para  $x = 0.85$  también se observa un cambio de pendiente de la frecuencia cuadrupolar, pero no tan abrupto como los anteriores. Finalmente, para la última concentración medida en ese trabajo  $x = 0.20$ , prácticamente ninguna discontinuidad se observa. Para observar la transición de fase, si se manifiesta a través de la variación de los parámetros hiperfinos, se necesitaría contar con equipos con mayor

estabilidad en bajas temperaturas, y posiblemente usando sondas de mayor vida media. Este análisis en principio sirve para sostener la hipótesis de estar ante transiciones difusas cuando aumenta el contenido de Hf en la muestra. Esta discontinuidad observada principalmente en la frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$ , fuerza a ser cuidadoso al comparar medidas a idénticas temperaturas para concentraciones  $x < 0.80$  y  $x > 0.80$ . Para las concentraciones medidas y descritas en este capítulo, los compuestos se encuentran en la fase cúbica desde la primer medida a RT. Para poder comparar con los resultados previos con concentraciones  $x \geq 0.80$  a temperatura ambiente, se hizo una extrapolación de los parámetros hiperfinos en las respectivas fases cúbicas hacia bajas temperaturas de manera de estimar sus valores hipotéticos a RT. Esta extrapolación, si bien posiblemente no está absolutamente definida debido a las barras de error experimentales, queda justificada por la analogía que presenta el gráfico obtenido con otro tomando como temperatura de referencia  $T = 440$  K, temperatura a la cual la familia  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  entera se encuentra en la fase cúbica. Evidentemente, uno u otro criterio no afecta el comportamiento cualitativo de los parámetros hiperfinos en función de la concentración, debido al comportamiento lineal de la frecuencia cuadrupolar, y casi constante para los parámetros de asimetría y de distribución para todas las concentraciones, en un entorno de la temperatura de transición. En la figura 5.11 pueden observarse los gráficos obtenidos de la forma descripta. Con puntos huecos se marcan los calculados por extrapolación. La frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  presenta un comportamiento inverso con la concentración  $x$  a ambos lados de  $x = 0.80$ . Este perfil con al menos un máximo era de esperarse debido a que tanto el  $\text{BaTiO}_3$  como el  $\text{BaHfO}_3$  presentan frecuencia cero en sus fases cúbicas. Queda por revisar entonces el origen del EFG no nulo para  $x \neq 0, 1$  y el por qué del comportamiento con forma de máximo. Observando el comportamiento de la frecuencia cuadrupolar, podemos descartar que la misma esté originada por vacancias de oxígenos distribuidas al azar, debido a que las vacancias estimadas ~~(ref)~~ son del orden del 1% del total de oxígenos, y este número es mucho mayor que el total de iones de Ta activados. Si las vacancias estuvieran distribuidas aleatoriamente, la frecuencia cuadrupolar generada no debiera depender de la concentración  $x$ . Puede pensarse entonces, que el origen del EFG en fases cúbicas y en

función de la concentración puede estar originado en el acoplamiento vacancia-impureza y su comportamiento con la concentración, con los acoplamientos a largo alcance debidos

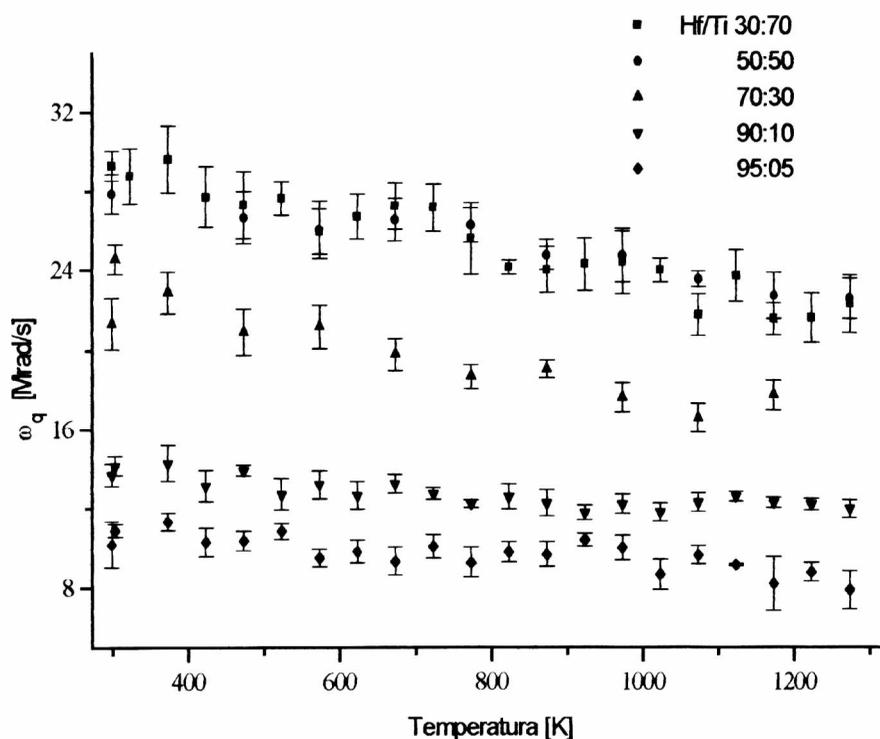


**Figura 5.11. Dependencia de los parámetros hiperfinos con la concentración  $x$ . Los puntos sin relleno fueron calculados por extrapolación sobre datos en Ref [1]**

a celdas segundas y terceras vecinas. En el capítulo VIII se realiza un estudio usando el modelo PCM para analizar la magnitud de dichos acoplamientos y su influencia sobre todos los parámetros hiperfinos.

Los parámetros de asimetría y distribución, también presentan comportamientos distintos según  $x$  es mayor o menor que 0.80. Los mismos se acercan a un valor según aumenta la concentración de Hf, a partir del cual no hay más variaciones. En el gráfico de la figura 5.11 debe tenerse en cuenta que los valores de estos parámetros para altas concentraciones de Hf no están bien determinados, según se explicó en secciones previas. Tampoco se cuenta con las barras de error para bajas concentraciones de Hf debido a que los valores graficados son fruto de una extrapolación.

Por último, debe observarse el comportamiento de los parámetros hiperfinos con la temperatura. Para todas las concentraciones  $x$  medidas en este trabajo, la frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  disminuye con la temperatura. Este efecto puede relacionarse con la dilatación de la celda con la misma. En la figura 5.12 se muestra la dependencia de  $\omega_q$  con la temperatura para todas las concentraciones medidas.



**Figura 5.12. Dependencia con la temperatura y la concentración  $x$  de la frecuencia cuadrupolar.**

Los parámetros de asimetría y distribución prácticamente no presentan dependencia con la temperatura ni con la concentración. La falta de dependencia con la temperatura del parámetro de asimetría da cuenta de la dilatación isotrópica de la red, de acuerdo con la simetría cúbica de la misma.

---

<sup>1</sup> Payne and Tenery

<sup>2</sup> Tesis de Ale.

<sup>3</sup> Tesis de Ale

<sup>4</sup> HfO<sub>2</sub>

# ***Capítulo VI. Interacciones hiperfinas en SrHfO<sub>3</sub> y BaHfO<sub>3</sub>***

## **6.1 Introducción**

Como se ha mencionado en otros capítulos, la magnitud de las interacciones hiperfinas en las perovskitas, especialmente cuando la sonda utilizada para la espectroscopía PAC es  $^{181}\text{Ta}$ , está fuertemente alterada por la presencia de defectos y desorden. Resulta pues de gran importancia el estudio del efecto de este tipo de configuraciones, en particular, cuando se analiza el comportamiento del EFG en fases tales cuyas interacciones cuadrupolares sean pequeñas. En el capítulo anterior se mostraron los resultados de esta espectroscopía para el sistema  $\text{Ba}(\text{TiHf})\text{O}_3$ , el cual posee la estructura desordenada inducida por la substitución aleatoria de cationes B y B'. En el presente capítulo analizaremos compuestos donde en principio no existe estructura desordenada. Se estudiará entonces la influencia de las estructuras de defectos sobre el comportamiento del EFG respectivo. A tal efecto, para cada uno de los compuestos objeto de estudio se han sintetizado dos muestras por métodos distintos con distinta densidad de vacancias de oxígenos, según se describió en el *capítulo IV*. A continuación se muestran los resultados obtenidos junto con el análisis de los resultados.

## **6.2 El SrHfO<sub>3</sub>**

Según recientes reportes [refs] este compuesto presenta estructura ortorrómbica por encima de RT hasta aproximadamente 973 K. Por encima de esta temperatura, el compuesto presenta estructura cúbica, aunque aún actualmente se sospecha la existencia de muy pequeñas distorsiones sobre ésta.

### 6.2.1 SrHfO3 obtenido por sinterizado.

Las muestras obtenidas por este método fueron medidas a intervalos de 100 K desde 273 a 1173 K. En la figura 6.1 se observan algunos de los espectros obtenidos. Los ajustes sobre ellos arrojan como resultado la ocupación de dos sitios diferentes para la sonda  $^{181}\text{Ta}$ . El menos poblado ( $\sim 10\%$ ) presenta los parámetros hiperfinos correspondientes al  $\text{HfO}_2$ , en todo el intervalo de temperatura medido. El otro sitio es per-

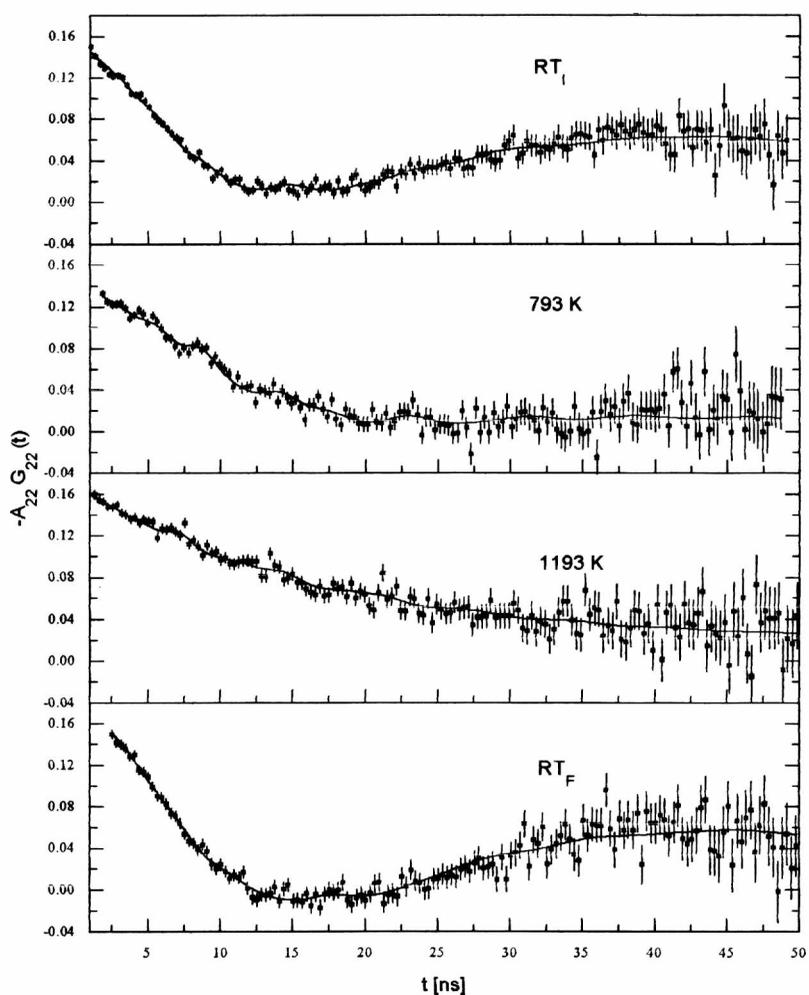


Figura 6.1. Espectros  $R(t)$  obtenidos sobre SrHfO3 sinterizado.

turbado por una interacción cuadrupolar estática en el intervalo que va de 300 a 893 K, y por encima de éste, una relajación. En la figura 6.2 se observan los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros hasta 893 K y en la tabla I las constantes de relajación por encima de esta temperatura. Para este compuesto, los mejores ajustes fueron obtenidos con perfiles gaussianos para las distribución de frecuencias. El sitio correspondiente al  $\text{HfO}_2$  se ha omitido de esta presentación. En la figura 6.2 puede verse que ha medida que la temperatura se

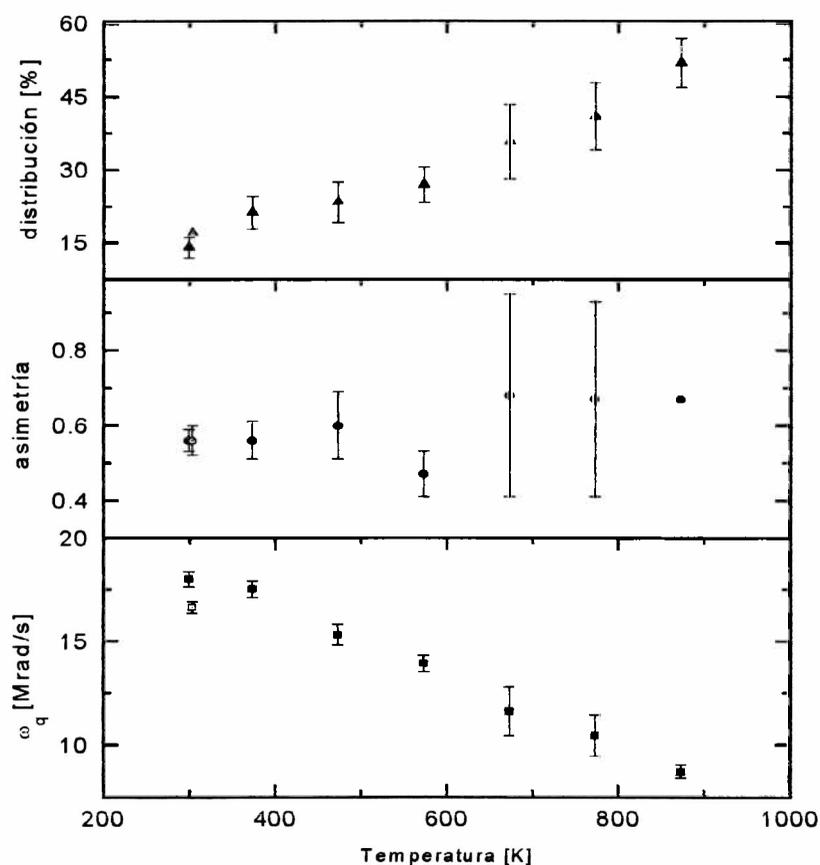


Figura 6.2. Parámetros hiperfinos obtenidos para el sitio mayoritario en  $\text{SrHfO}_3$ .

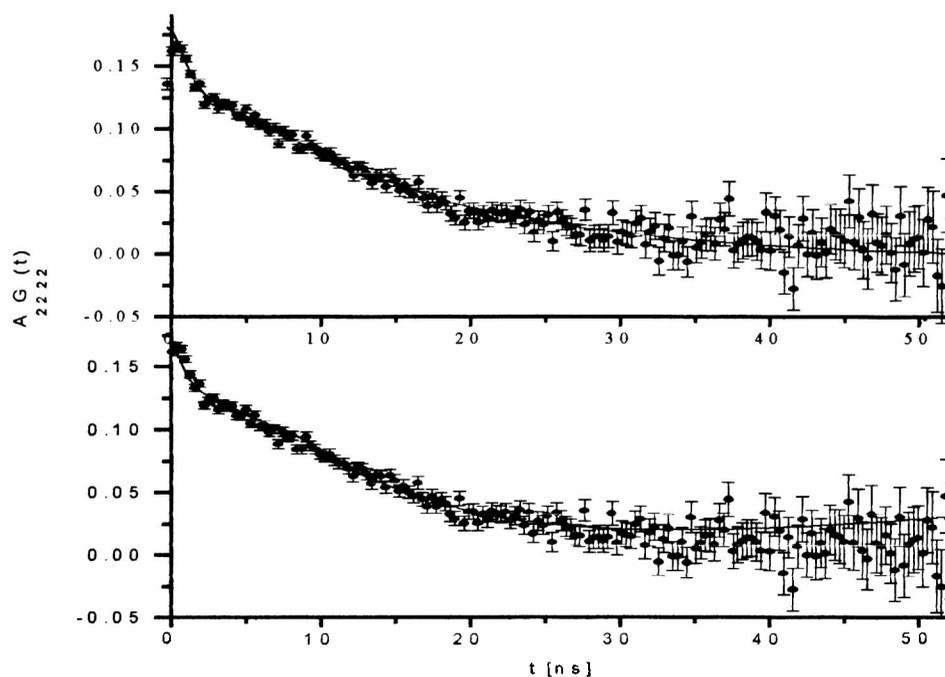
acerca a la temperatura de transición, la frecuencia cuadrupolar se acerca a cero y el parámetro de distribución crece a valores muy altos. El parámetro de asimetría presenta para las frecuencias más bajas, barras de error muy grandes, con lo cual poco puede

decirse de su comportamiento, aunque el mismo parece no variar demasiado dentro de este intervalo. Por su parte, a las temperaturas correspondientes del proceso dinámico, el parámetro de relajación  $\lambda$  presenta poca dependencia con la temperatura.

Temperatura [K]	$\lambda$ [ns <sup>-1</sup> ]
973	0.067 <sub>3</sub>
1073	0.068 <sub>2</sub>
1173	0.069 <sub>4</sub>

**Tabla I. Parámetros de relajación del sitio mayoritario en SrHfO<sub>3</sub>.**

Los parámetros mencionados representan los mejores ajustes. Como puede verse, de ellos aparece una discrepancia en la temperatura de transición con respecto a la ~~Fig. 1~~ que indica que la transición aparece cerca por debajo a los 1073 K. Para descartar errores en el modelo, se tomó el espectro medido a 973 K y se intentó ajustarlo con una perturbación



**Figura 6.3. Superior, ajuste del espectro con el modelo de Abragam y Pound. Inferior, ajuste con interacción cuadrupolar estática.**

estática muy distribuida. En la figura 6.3 puede verse el resultado del ajuste. En él se ve que la calidad del ajuste no es buena, hecho que se pone de manifiesto por la medida del error entre el espectro medido y el calculado. En la parte final del espectro, a tiempos largos, la interacción cuadrupolar estática tiende a levantar la curva, alejándose de los datos experimentales.

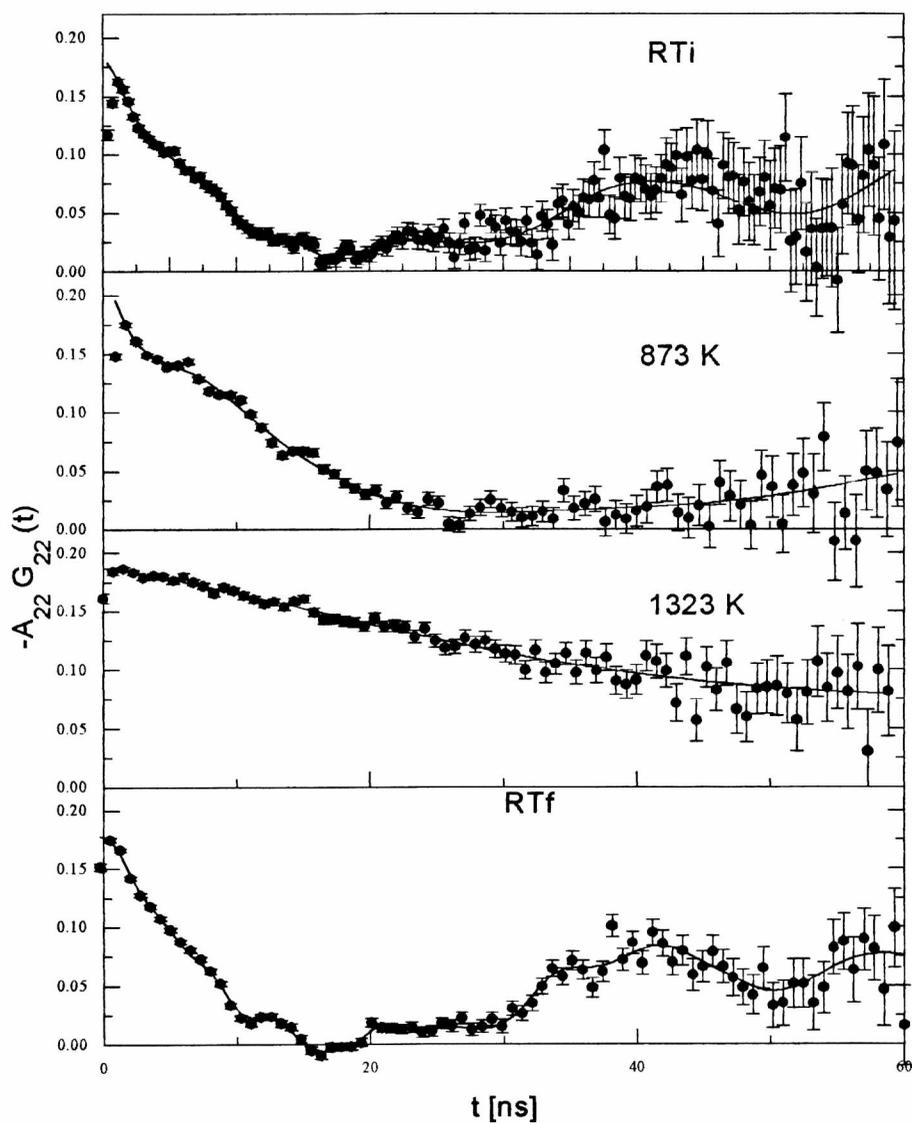
Otro hecho relevante de este compuesto es la presencia de un efecto dinámico por encima de la transición cúbica-ortorrómbica. Se han realizado intentos de ajustar los espectros con distribuciones de frecuencias estáticas alrededor del cero, pero siempre los mejores ajustes fueron obtenidos por medio del modelo de Abragam y Pound. Este efecto, si bien de naturaleza desconocida, ya ha sido observado previamente en otras perovskitas por encima de la temperatura de transición a la fase cúbica, por ejemplo  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ , etc. 

## 6.2.2 $\text{SrHfO}_3$ obtenido por LHPG

Sobre el compuesto preparado por este método se realizó un estudio bastante más detallado en función de la temperatura, buscando una posible transición de fases entre los 540 y 650 K , además de la más conocida entre 900 y 1100 K. A tal efecto, en esos intervalos de temperaturas se tomaron espectros PAC cada 20 K. Además de algunas mediciones a temperaturas intermedias, luego de una medida a RT se procedió a abrir la ampolla de vacío de la muestra, darle un recocido a atmósfera abierta a 1273 K, tomar un espectro PAC a 1323 K y volver a temperatura ambiente. De esta forma, se buscó detectar la formación de vacancias de oxígeno por calentamiento y observar su influencia sobre el parámetro de distribución.

En la figura 6.4 se muestran algunos de los espectros obtenidos. Nuevamente observamos la presencia de dos interacciones cuadrupolares estáticas por debajo de 800 K. Para esta muestra, los parámetros hiperfinos del sitio menos poblado no se

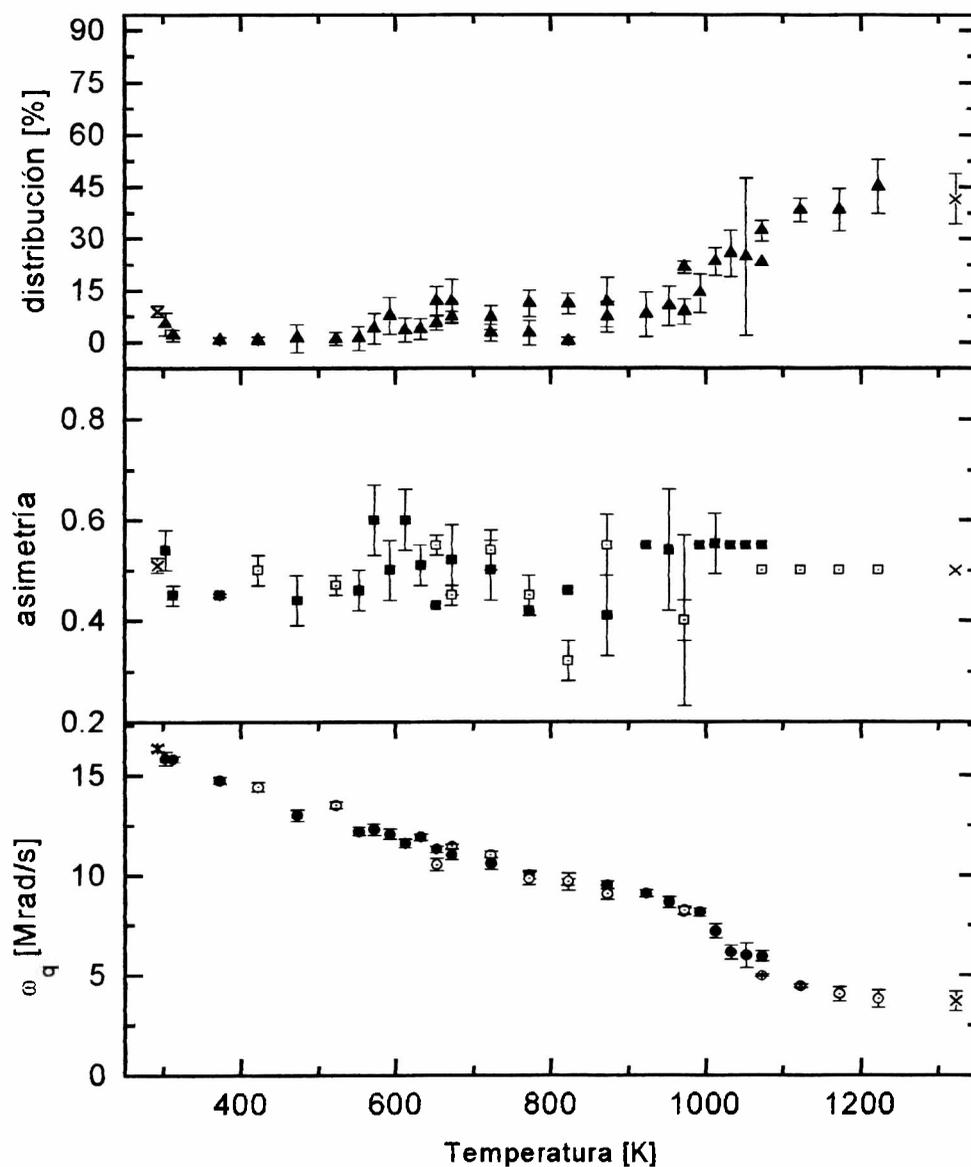
corresponden con los obtenidos previamente para  $\text{HfO}_2$ , y puede tratarse de alguna impureza. En la figura 6.5 vemos los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes.



**Figura 6.4.** Curvas de precesión de spin y ajustes para  $\text{SrHfO}_3$  obtenido por LHPG.

En este trabajo, sólo se hará mención del sitio mayoritario. Los mejores ajustes se obtuvieron con perfiles gaussianos para el parámetro de distribución. Como puede verse

en esta figura, por medio de esta espectroscopia no se observan variaciones discontinuas en los parámetros hiperfinos en el rango de temperaturas que va de 540 a 600 K que justifique la presencia de una transición de fases en ese rango.



**Figura 6.5. Parámetros hiperfinos para el SrHfO3 fabricado por LHPG. Los puntos llenos representan la primer serie de medidas. Los puntos huecos con punto central, la segunda. Las cruces marcan los parámetros obtenidos luego de un recocido a atmósfera abierta.**

Los parámetros hiperfinos obtenidos para el SrHfO<sub>3</sub> con este método difieren en bastantes aspectos a los que se obtuvieron en la muestra hecha por sinterizado. Comenzando con la zona de bajas temperaturas, vemos que la interacción cuadrupolar presenta valores ligeramente mayores en esta muestra. El parámetro de asimetría no muestra grandes diferencias, con un comportamiento casi constante con la temperatura y un valor medio aproximado de  $\eta \approx 0.52$ . La consecuencia más importante en este intervalo de temperaturas está representado por el parámetro de distribución  $\delta$  de la frecuencia cuadrupolar. Comparando los valores a temperaturas específicas con la muestra anterior, que tomaba valores iniciales de  $\delta = 15\%$  y crecientes, esta muestra comienza con valores de  $\delta$  cercanos a cero, mostrando que el sitio está ordenado, y poca variación inicial con la temperatura. Para cada una de las temperaturas sobre las que se tienen mediciones sobre ambos compuestos, las muestras hechas por sinterizado presentan un valor del parámetro de distribución mayor, con un factor de 4 en promedio. Teniendo en cuenta que la diferencia más significativa en los resultados de la preparación de las muestras es la densidad de vacancias de oxígenos, puede verse que la influencia fundamental de este tipo de defectos es el aumento del parámetro de asimetría. Las vacancias aumentan el desorden en los entornos de las sondas. La pequeña diferencia en la frecuencia cuadrupolar puede asociarse, tal vez en parte, con la también pequeña variación en los parámetros de red obtenidos por ajustes Rietveld sobre las muestras de ambos compuestos.

En el rango de altas temperaturas también se observan marcadas diferencias. En las muestras obtenidas por sinterizado, la interacción cuadrupolar estática cede paso a una interacción dinámica del tipo Abragam y Pound en alguna temperatura intermedia dentro del intervalo que va de 873 a 973 K. A medida que se acerca por debajo a este intervalo de temperaturas, el parámetro de asimetría crece casi linealmente. En el compuesto fabricado por LHPG no se observan fuertes cambios en el mencionado intervalo. La transición empieza a manifestarse a una temperatura mayor. La frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  cambia su pendiente con la temperatura a partir de los 980 K, y hasta los 1123 K los ajustes arrojan un sitio con interacción estática decreciente, con un parámetro de

distribución creciente hasta alcanzar valores del 40%. A partir de esta última temperatura, comienza a aparecer otro sitio de simetría cúbica, es decir, con parámetros hiperfinos nulos. A 1173 K, la población de este sitio es del 6.04%. A 1223 K, la población es del 18.4%. La medida a más alta temperatura, 1323 K, realizada posteriormente a un recocido a tubo abierto, marca una población de sitios cúbicos del 33.3%. Durante este incremento de población del sitio cúbico, los parámetros hiperfinos del sitio más poblado permanecen casi constantes. El parámetro de distribución toma un valor medio de 45%, y la frecuencia cuadrupolar de 3.8 Mrad/s, con una muy tenue tendencia decreciente. Para todo este intervalo de temperaturas, la muestra preparada por sinterizado presenta una única interacción dinámica, y los ajustes desmejoran notablemente ante el agregado de un sitio cúbico.

La medida final a RT realizada luego de un recocido de dos días a tubo abierto a la atmósfera a 1273 K y la medida PAC a 1323 K, muestra los mismos parámetros hiperfinos que la medida a RT inicial. Este hecho es sorprendente desde el punto de vista que se esperaba que la formación de vacancias de oxígenos estuviera asociada con el recocido a altas temperaturas. Este resultado indica, que la abundante densidad de vacancias de oxígenos presentes en las perovskitas realizadas por sinterizado a altas temperaturas, se produce durante el proceso de recocido sumado a la reacción química de descomposición de los óxidos constituyentes. Una vez obtenido el compuesto con la forma final de perovskita, los procesos de recocido no introducen nuevas vacancias en las muestras.

### **6.3 Conclusiones sobre el SrHfO<sub>3</sub>**

En la sección precedente se mostraron los resultados obtenidos con espectroscopía PAC sobre SrHfO<sub>3</sub> obtenido por sinterizado y LHPW. De la comparación de los mismos puede observarse que existen características que varían fuertemente según el método de preparación de las muestras. Como resultado más importante se observa la variación del parámetro de asimetría  $\delta$  con la densidad de vacancias de oxígenos presentes en el compuesto. Para la muestra obtenida por sinterizado, la frecuencia de la interacción

cuadrupolar a bajas temperaturas sólo difería de la otra muestra en un 15%, mientras que el parámetro de asimetría es aproximadamente cuatro veces mayor. El crecimiento con la temperatura de este parámetro en la primer muestra, dado que está prácticamente ausente en la segunda, también puede asociarse con la activación del desorden con la temperatura, aunque este último proceso parece ser de naturaleza compleja y demandaría mayor evidencia experimental.

Otra característica importante determinada por la forma en que se obtuvieron las muestras es la variación de la temperatura de transición cúbico-ortorrómbica. La estabilidad de esta última fase en la muestra obtenida por LHPG es de por lo menos 150 K mayor, aunque esta transición en la última muestra parece ser de naturaleza difusa. La aparición gradual de un sitio con simetría cúbica permite presuponer que la curvas de energía libre de Gibbs de ambas fases presenten pendientes muy cercanas. La presencia de defectos en la muestra sinterizada hace que la estabilidad en temperatura de la fase ortorrómbica sea menor.

Por último, en la muestra fabricada por sinterizado, aparece en la fase de altas temperaturas un proceso dinámico, inexistente en la otra muestra. Estos procesos dinámicos, debido a su baja energía de activación, no pueden ser identificados con migración de vacancias de oxígenos, presentes en las muestras en que aparecen las relajaciones. En trabajos previos estos procesos han sido asociados ~~(citado)~~ con la activación de niveles electrónicos en el creados dentro del gap producidos por la impureza  $^{181}\text{Ta}$ . De los resultados aquí presentes, siguiendo ese razonamiento podría pensarse que esos niveles aparecen no sólo por la impureza sino también por la presencia de los defectos asociados con las vacancias de oxígenos.

## 6.4 El $\text{BaHfO}_3$

### Introducción

El compuesto BaHfO<sub>3</sub>, presenta la estructura cúbica ideal de perovskita en todo el rango de temperaturas. En la presente sección se comparan datos sobre los parámetros hiperfinos obtenidos sobre muestras realizadas por sinterizado [165] con medidas actuales con polvos obtenidos por método hidrotérmico.

#### 6.4.1 BaHfO<sub>3</sub> sinterizado

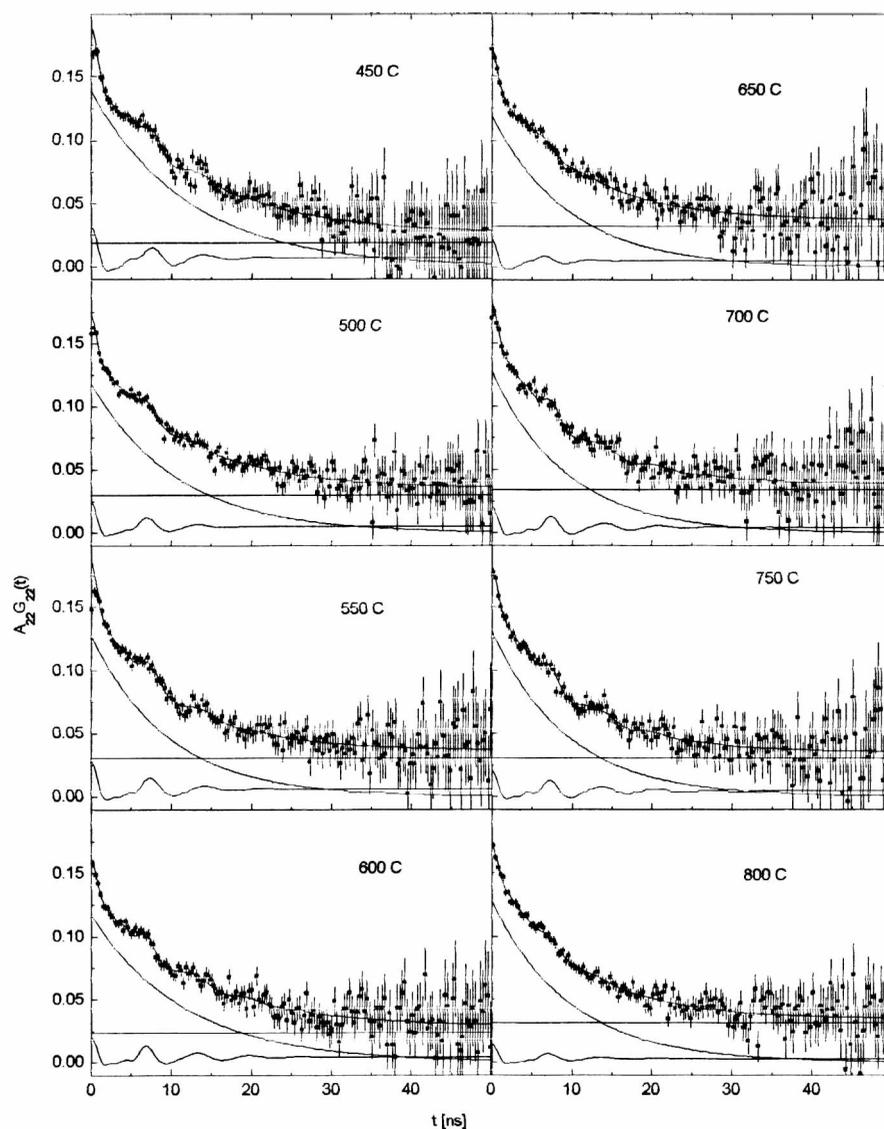
Los parámetros hiperfinos correspondientes a compuestos obtenidos por este método de preparación fueron obtenidos por A. López García et al. [165]. Las medidas abarcan desde RT a 1373 K, aproximadamente a intervalos de 200 K. También se incluye en ese trabajo una medida a temperatura de nitrógeno líquido (LN). Para el sitio mayoritario se obtuvo una interacción dinámica de acuerdo al modelo de Abragam y Pound, cuya constante de relajación  $\lambda$  presenta poca dependencia con la temperatura. En la Tabla 6.2 puede observarse el resultado de un nuevo ajuste de los espectros obtenidos en [165] al que se le ha agregado una segunda interacción de simetría cúbica. La población de este sitio tiene un valor medio aproximado del 6%.

Temperatura [K]	parámetro de relajación $\lambda$ [ns <sup>-1</sup> ]
LN	0.074 <sub>5</sub>
RT	0.058 <sub>3</sub>
473	0.069 <sub>3</sub>
673	0.061 <sub>5</sub>
873	0.057 <sub>4</sub>
1073	0.065 <sub>4</sub>
1273	0.053 <sub>3</sub>
1373	0.050 <sub>3</sub>
RTf	0.044 <sub>2</sub>

Tabla 6.2. Constante de relajación obtenidos para BaHfO<sub>3</sub> sinterizado. [165]

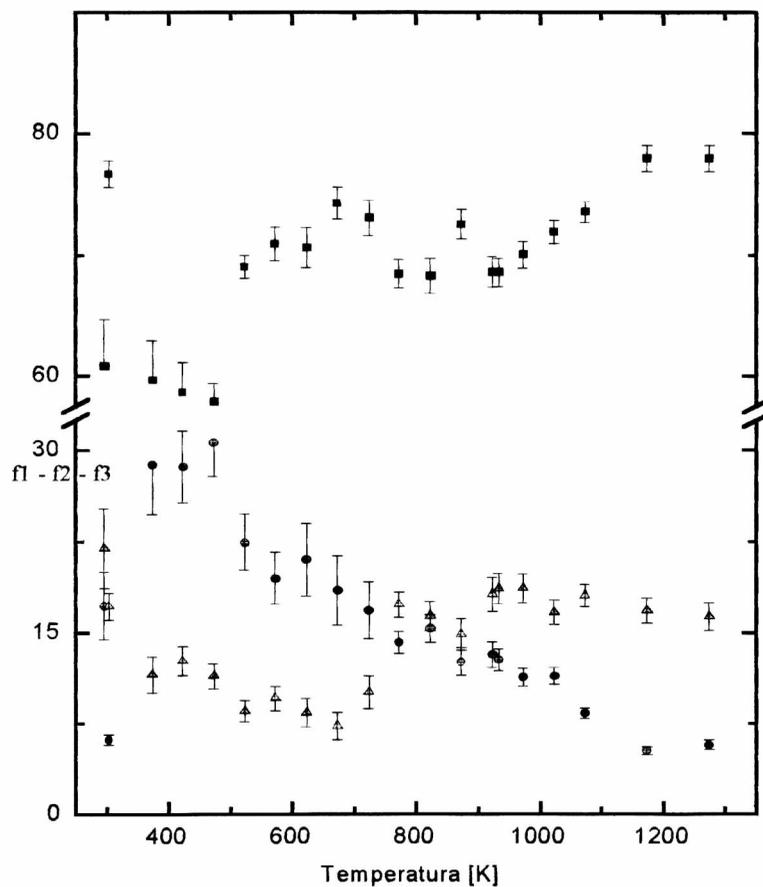
## 6.4.2 BaHfO<sub>3</sub> hidrotérmico

Los espectros PAC tomados sobre este compuesto se obtuvieron desde RT hasta 1273 K a intervalos de temperatura de 50 K, y una medida final a RT. En la figura 6.6 se observan algunas curvas de precesión de spin obtenidas. Los ajustes realizados sobre estos



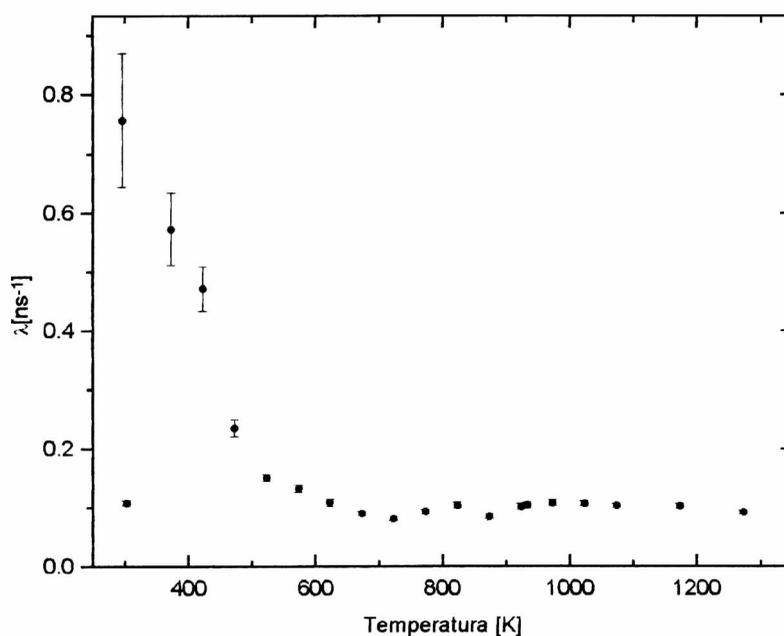
**Figura 6.6. Curvas de precesión de spin para algunas temperaturas en BaHfO<sub>3</sub> hidrotérmico. Las líneas continuas de colores muestran el aporte de cada uno de los sitios.**

revela la presencia de tres sitios distintos para la sonda <sup>181</sup>Ta: un sitio mayoritario con una perturbación cuadrupolar dinámica del tipo del modelo de Abragam y Pound, un sitio con una interacción cuadrupolar estática y un sitio con simetría cúbica. En la figura 6.7 pueden verse las poblaciones relativas de cada sitio en función de la temperatura. El primer sitio presenta un comportamiento irreversible con la temperatura. En la figura 6.8 se observa el



**Figura 6.7. Fracciones porcentuales de cada uno de los sitios en función de la temperatura. Los cuadrados representan al sitio de relajación, los círculos al sitio de interacción estática, y los triángulos al sitio de simetría cúbica.**

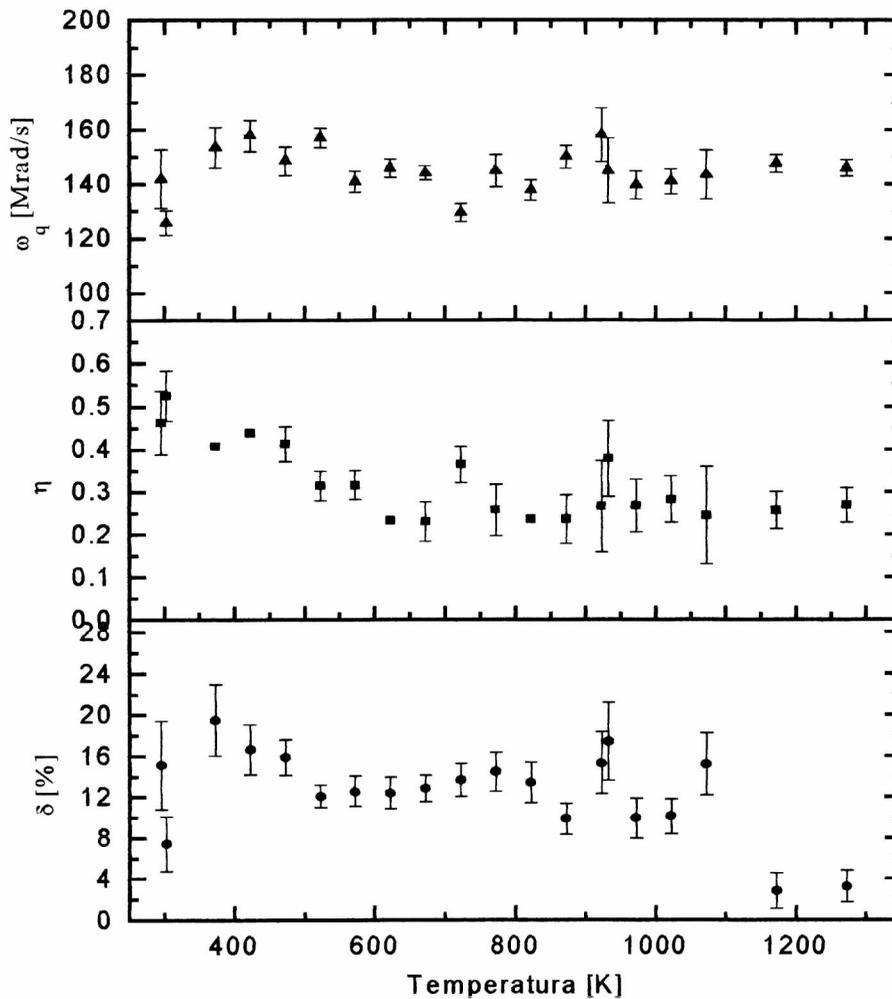
parámetro de la relajación  $\lambda$  en función de la temperatura. Entre RT y 473 K este parámetro presenta un brusco descenso, para luego estabilizarse en valores cercanos a  $0.1 \text{ ns}^{-1}$ . Una última medida a RT conserva este último valor medio. De acuerdo a este gráfico puede verse que para este sitio la etapa final del recocido se halla por encima de los 473 K. Una vez recocida la muestra durante la toma de los espectros PAC a temperaturas inferiores, el parámetro de relajación no muestra mayor dependencia con la temperatura.



**Figura 6.8. Parámetro de relajación para el sitio mayoritario en función de la temperatura.**

En la figura 6.9 se muestran los resultados de los ajustes del segundo sitio de interacción estática. La frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  es prácticamente independiente con la temperatura, mientras que el parámetro de asimetría  $\eta$  es ligeramente decreciente. El parámetro de distribución  $\delta$  presenta una discontinuidad hacia un sitio ordenado por encima de los 1100 K. Las medidas a RT final muestran un comportamiento irreversible, la frecuencia cuadrupolar es menor y el parámetro de distribución presenta un sitio ordenado. Tomando en cuenta estos valores finales de los parámetros hiperfinos, podríamos identificar a este sitio como una impureza de  $\text{HfO}_2$ . La evolución del recocido de este sitio requiere mayores temperaturas que el sitio anterior. De todas maneras se

observa en la figura 6.7 que la población de este segundo sitio es continuamente decreciente, con una población final muy baja (~7%). Las sondas que ocupan ese sitio pasan a ocupar tanto posiciones del tipo dinámico como del tipo cúbico. Esto sugiere que



**Figura 6.9. Parámetros hiperfinos del sitio de interacción cuadrupolar estático en función de la temperatura.**

este sitio está ocupado por una impureza que a medida que es recocida, continua formando  $\text{BaHfO}_3$  y el remanente de la reacción permanece como  $\text{HfO}_2$ .

## 6.5 Conclusiones sobre el BaHfO<sub>3</sub>

Comparando los resultados obtenidos con la espectroscopía PAC entre ambos métodos de preparación observamos una mayor densidad inicial de sitios con simetría cúbica. En el caso del método hidrotermal, el recocido del segundo sitio en la escala intermedia de temperaturas genera nuevos sitios con simetría cúbica, ya que en esa región no se detecta crecimiento de la población del sitio que presenta el efecto dinámico. Este último sitio termina de formarse a temperaturas menores, como puede verse en la figura 6.8, aproximadamente a 600 K. Sin embargo, al seguir incrementando la temperatura por encima de los 1000 K, la población de este sitio vuelve a crecer y la del sitio cúbico disminuye. Este efecto evidencia que a estas temperaturas comienzan a generarse nuevas vacancias de oxígeno y que el efecto dinámico, de alguna manera aún no resulta, está asociado con este tipo de defectos. Otra evidencia que justifica la asociación entre defectos y efectos dinámicos está dada por la diferencia de valores entre las constantes de relajación que caracterizan a ambas muestras. Ambas presentan valores casi independientes de la temperatura en todo el rango estudiado, sin embargo en la muestra hidrotermal los valores de la constante de relajación son del orden del doble de las obtenidas para la muestra sinterizada. Queda por resolver entonces el por qué los tiempos medios de saltos entre estados para una muestra que presenta mayor proporción de sitios con estructura cúbica y menor cantidad de vacancias de oxígenos, son menores.

# ***Capítulo 7: Estudio PAC de $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ para concentraciones ricas en Zr.***

## **7.1 Introducción**

Debido a sus propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, distintas concentraciones de soluciones sólidas de  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  (PZT) han sido utilizadas en diversas aplicaciones en microelectrónica. Muchos estudios utilizando diferentes técnicas establecieron las propiedades macroscópicas de estos compuestos para muestras de polvos y de películas delgadas. Las soluciones sólidas de PZT cristalizan en la estructura de perovskita. En la figura 1 puede verse el diagrama de fases en función de la concentración de Ti. Parte de este diagrama fue originalmente propuesto por Shirane et al. [1,2] y Sawaguchi et al. [3]. Más tarde, medidas de constante dieléctrica reportadas por Barnett et al. [4] indicaron que la región ferroeléctrica romboédrica de la solución sólida probablemente consistía de dos fases diferentes. En 1969 Michael et al. [5] usando difracción de neutrones encontraron esas dos estructuras que llamaron FR(LT) y FR(HT) respectivamente. Estos autores encontraron que a la concentración de 10% de Ti la existe una superestructura a RT, y propusieron un modelo en el cual la celda primitiva contiene dos fórmula-unidad, con inclinaciones dextrógiras y levógiras del octaedro de oxígenos. Esto hace que el tamaño de la celda unidad sea el doble de la perovskita prototipo según la dirección [111]. Fue establecido que la estructura FR(LT) pertenece al grupo  $R3c$  y la FR(HT) al  $R3m$ . En 1977 Glazer et al. [6] por medio de difracción de neutrones en función de la temperatura en  $\text{PbZr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ , mostró que esas inclinaciones contrarias del octaedro de oxígenos desaparecen en la transición FR(LT)  $\rightarrow$  FR(HT). En los trabajos de Ito et al. [7] y Glazer et al. [6] se muestra que la combinación de las técnicas de difracción de neutrones, de rayos X y análisis de los perfiles de los picos de los espectros, puede resolverse las distorsiones de origen muy pequeño de la estructura ideal de perovskita (desplazamiento de iones e inclinación de octaedros de oxígenos) que hace que estos

materiales se tornen ferroeléctricos. Con el conocimiento de las posiciones atómicas y características de las distintas fases, muchos modelos han sido aplicados a esots y otros compuestos de la familia de las perovskitas, en un esfuerzo para comprender el origen de la distorsión ferroeléctrica, su estabilidad y la naturaleza de sus transiciones de fase. Si bien los compuestos del tipo de las perovskitas son simples en cuanto a su estructura, aún no está claro para algunos de ellos cuándo las transiciones son desplazativas o de carácter dinámico.

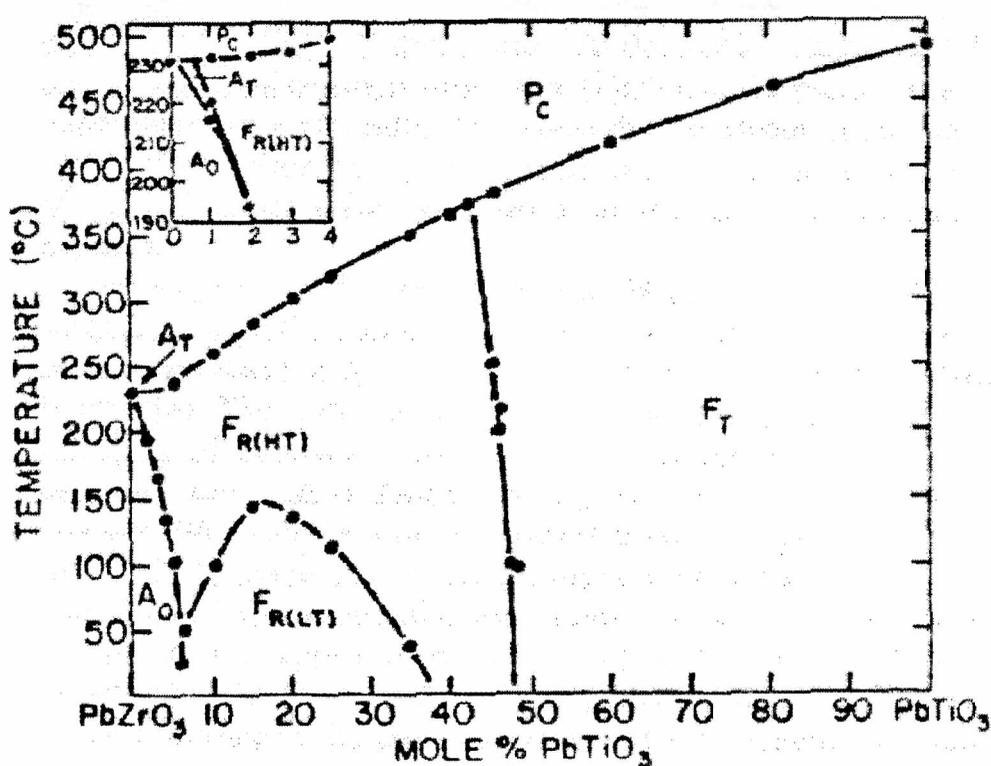


Figura 7.1. Diagrama de fases de la familia PZT en función de la concentración de Ti. Extraído de referencias [1-3]

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos para la interacción hiperfina cuadrupolar en el sitio de Zr-Ti en muestras policristalinas de  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  para  $x=0.90$  y  $0.80$  en función de la temperatura, y para  $x = 0.60$  a RT. También se muestran resultados obtenidos para  $\text{PbZrO}_3$ .

## 7.2 Análisis PAC en PZT para $x=0.90, 0.80$ y $0.60$

Los espectros fueron obtenidos utilizando el equipo experimental tal como se describió en el Capítulo III. Las muestras fueron obtenidas según se detalla en el Capítulo IV.

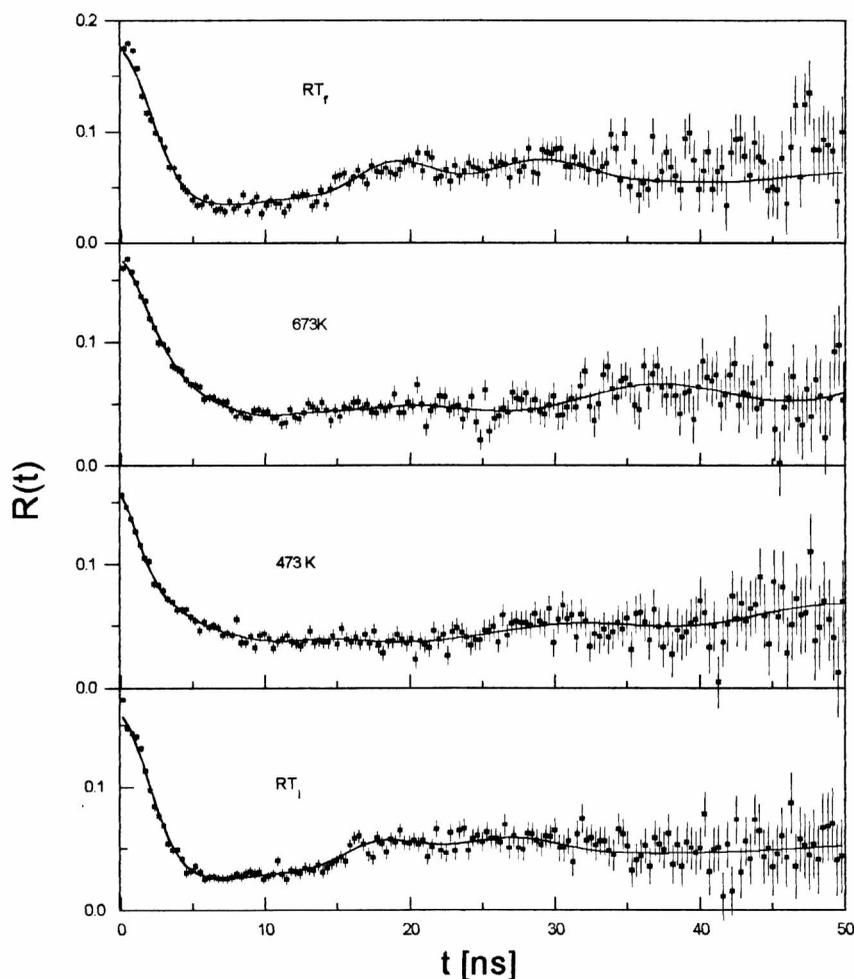
### 7.2.1 El $PbZr_{0.90}Ti_{0.10}O_3$

En la figura 2 se muestran algunas curvas de precesión de spin obtenidas para una muestra de polvo de este compuesto, por debajo y por encima de la temperatura de Curie ( $T_c$ ), aproximadamente 528 K, desde RT hasta 873 K. Estas medidas fueron realizadas incrementando la temperatura hasta el valor 873 K, luego descendiendo la misma a algunos valores intermedios, y finalmente a RT. Una vez obtenidos los espectros PAC, se ajustó a los mismos la función dada por la ecuación 7.1. Los mejores ajustes fueron obtenidos tomando a la sonda como ocupando dos sitios de interacción cuadrupolar estática sobre todo el intervalo de temperaturas medido. Los intentos realizados para ajustar los datos utilizando una única interacción no fueron satisfactorios. En la figura 7.3 pueden verse el conjunto de parámetros hiperfinos  $\omega_q$ ,  $\eta$  y  $\delta$  junto con su fracción relativa porcentual, obtenidos para cada uno de los sitios, en función de la temperatura. En la figura también se incluyen las regiones del diagrama de fases mostrados en la figura 7.1.

Las poblaciones de los dos sitios, dentro de las barras de error experimental son prácticamente independientes de la temperatura, a excepción de un escalón en la temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica  $T_c$ , con valores medios de:  $f_1 \cong 48\%$ ,  $f_2 \cong 52\%$  en la fase ferroeléctrica (FE) y  $f_1 \cong 30\%$ ,  $f_2 \cong 70\%$  en la fase paraeléctrica (PE). La presencia de un segundo escalón entre la temperatura de transición FR(LT)  $\rightarrow$  FR(HT) no es tan evidente ya que se encuentra solapada por el tamaño de las barras de error.

El sitio 1, al cual nos referiremos también como el sitio de baja frecuencia (LF), está caracterizado a RT en la fase FR(LT) por los parámetros  $\omega_q = 37.47 \text{ Mrad s}^{-1}$ ,  $\eta =$

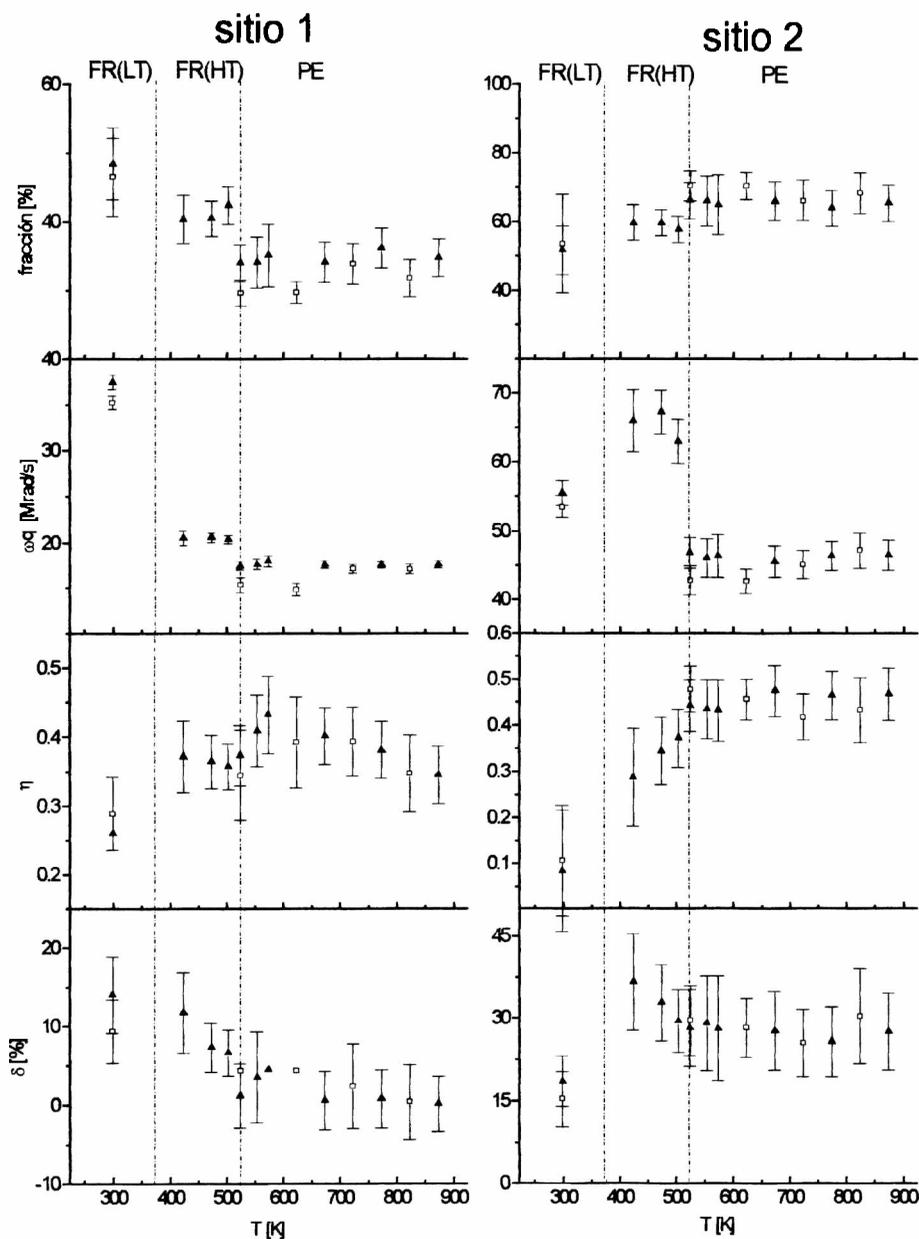
0.26<sub>3</sub> y  $\delta = 0.14_1$ . Se observan en la dependencia con la temperatura de la frecuencia cuadrupolar tres regiones, correspondientes a cada una de las fases. El valor indicado más



**Figura 7.2. Curvas de precesión de spin para PZT 90:10 obtenidas a diferentes temperaturas, correspondientes a cada fase. El espectro  $R_{ti}$  es similar al  $R_{tf}$ , mostrando la reversibilidad de las transformaciones inducidas.**

cae a 21 Mrad s<sup>-1</sup> en el intervalo de temperaturas desde 423 hasta 503 K, el cual corresponde a la fase FR(HT). En la fase cúbica, a 523 K y por encima, la frecuencia cuadrupolar de este sitio decrece a valores cercanos a 17 Mrad s<sup>-1</sup>. En las dos últimas fases, la frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  es casi constante. El parámetro de asimetría se

incrementa con la temperatura desde  $\eta \sim 0.3$  a RT hasta  $\eta \sim 0.4$  en la fase cúbica. El parámetro de distribución decrece continuamente con la temperatura y es prácticamente cero en la fase cúbica, mostrando que este sitio está ordenado en esa fase.



**Figura 7.3. Parámetros hiperfinos en función de la temperatura para PZT 90:10. Los triángulos se corresponden con medidas hechas durante la etapa del incremento de la temperatura, mientras que los cuadrados en la tapa de decrecimiento. Las líneas de puntos indica las tres diferentes fases.**

Con respecto al sitio de alta frecuencia (HF), sus parámetros hiperfinos a RT son:  $\omega_q = 55_1 \text{ Mrad s}^{-1}$ ,  $\eta = 0.08_2$  y  $\delta = 0.18_4$ . En la fase FR(HT) la frecuencia cuadrupolar salta a valores cercanos a  $65 \text{ Mrad s}^{-1}$ , y luego cae a  $45 \text{ Mrad s}^{-1}$  en la fase cúbica. En las fases ferroeléctricas el parámetro de asimetría crece linealmente con la temperatura, alcanzando el valor de 0.37 justo por debajo de la transición de fase. Por encima de  $T_c$  permanece constante con un valor aproximado de  $\eta = 0.43$ . El parámetro de distribución es mayor para la fase (FR(HT) que en la FR(LT). Para la fase de alta temperatura es casi constante con un valor  $\delta = 0.3$ . Este sitio es desordenado en todo el intervalo de temperaturas medido.

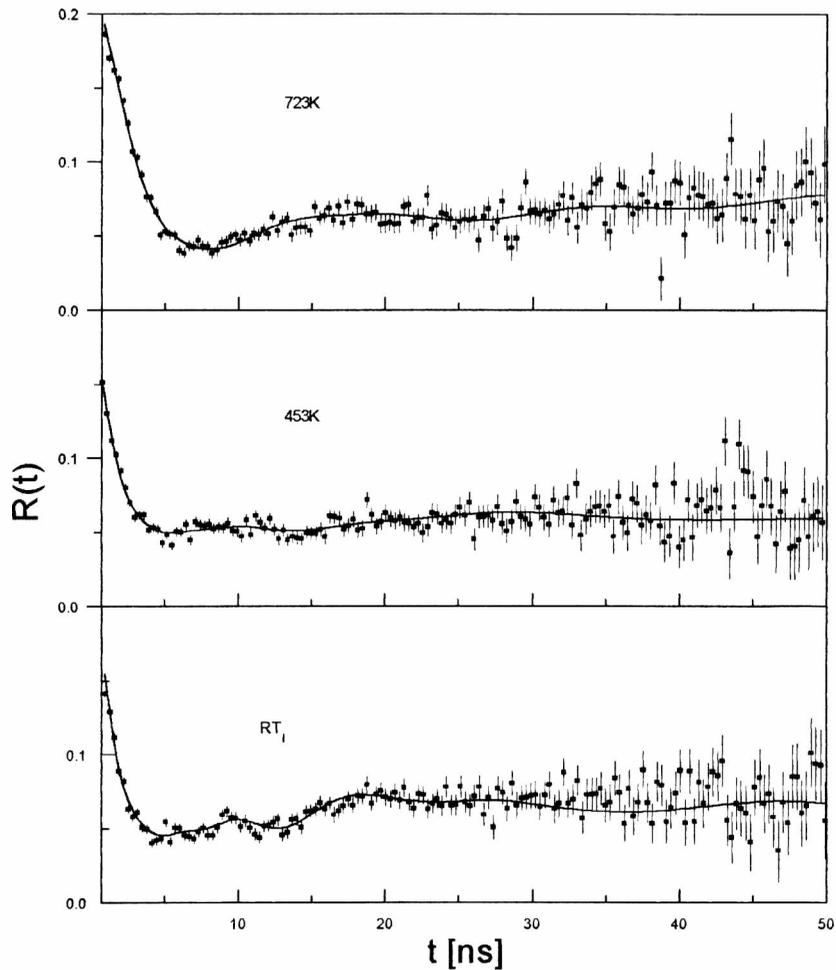
Comparando los parámetros ajustados en los espectros a RT inicial y final, puede verse que las transiciones observadas son reversibles.

### 7.2.2 El $\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$

Para esta concentración (80:20), el diagrama de fases (Fig. 7.1) indica que el punto de Curie  $T_c$  es cercano a 573 K, y que la transición de la fase FR(LT) a la FR(HT) ocurre aproximadamente a los 413 K, es decir, ambas temperaturas de transición son mayores que para la concentración 90:10. En la figura 7.4 pueden verse algunas curvas de precesión de spin para el  $\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$ , correspondientes a las tres diferentes fases. Para este compuesto, así como para el  $\text{PbZr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ , los mejores ajustes se obtienen si las sondas ocupan dos sitios. En la figura 7.5 se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos en función de la temperatura para ambos sitios.

La dependencia con la temperatura de los valores de la fracción  $f$  muestran un fuerte escalón a  $T_c$ , mostrando el mismo comportamiento observado en  $\text{PbZr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ . En la fase FR(LT), el sitio 1 está caracterizado por una frecuencia cuadrupolar casi constante  $\omega_q \cong 34 \text{ Mrad s}^{-1}$ , la cual decrece a  $18 \text{ Mrad s}^{-1}$  en la fase FR(HT). En ambas fases ferroeléctricas, mientras la temperatura sube, el parámetro de asimetría decrece de un valor aproximado de 0.53 hasta 0.4, el parámetro de distribución se incrementa desde  $\delta \cong 0.18$  hasta 0.45.

En la fase cúbica ( $563 \leq T \leq 823$  K) la frecuencia cuadrupolar y los parámetros de simetría y distribución son constantes, con valores menores de los presentados en las fases FR. De hecho, el que  $\delta \approx 0$  indica que este sitio está ordenado.

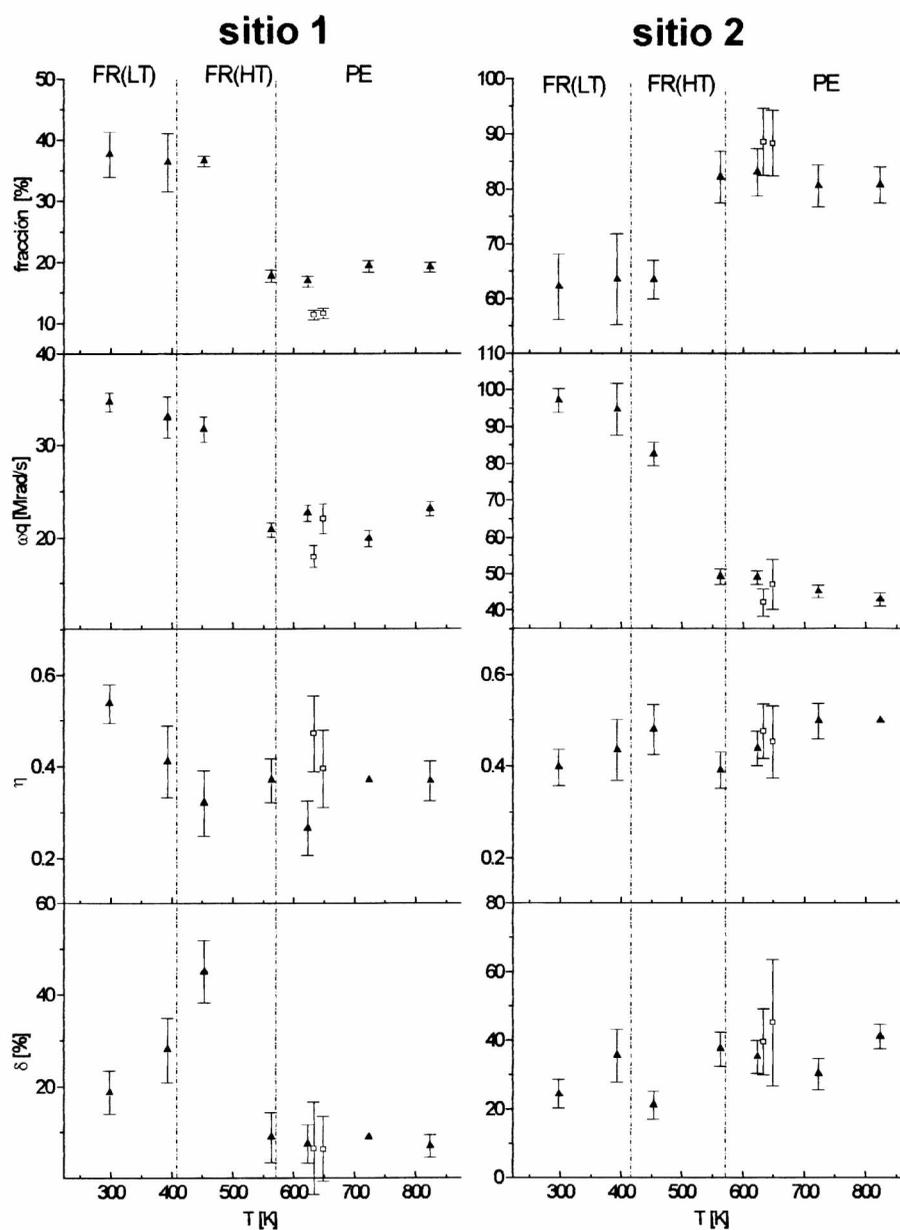


**Figura 7.4. Curvas de precesión de spin para PZT 8020 a distintas temperaturas, correspondientes a cada fase.**

Respecto al sitio 2, los valores de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_q$  en las fases ferroeléctricas, son mayores que las correspondientes a la concentración 90:10. En la fase FR(LT), el valor de  $\omega_q$  es  $97 \text{ Mrad s}^{-1}$  y para la fase FR(HT) es  $\omega_q = 82 \text{ Mrad s}^{-1}$ . En esta

última el parámetro de asimetría es casi constante con un valor  $\eta \cong 0.4$ . Así como ocurre en el  $\text{PbZr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ , el parámetro de distribución en el sitio 2 es mayor que en el sitio 1.

En la fase cúbica, el segundo sitio está caracterizado por parámetros hiperfinos



**Figura 7.5. Parámetros hiperfinos del PZT 80:20. Los triángulos se corresponden con medidas realizadas durante el incremento de temperatura, y los cuadrados con medidas durante el enfriamiento. Las líneas de puntos indican la posición de las transiciones de fase.**

prácticamente independientes de la temperatura, con valores medios  $\omega_q = 45 \text{ Mrad s}^{-1}$ ,  $\eta = 0.44$  y  $\delta = 0.35$ . En esta fase, las sondas detectan un EFG asimétrico y desordenado.

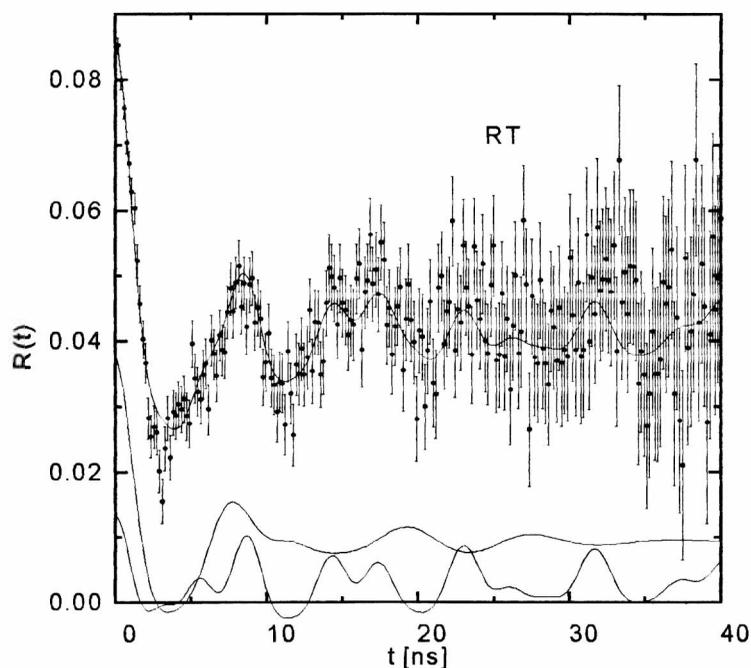
Se observa de la determinación de los parámetros hiperfinos, una discrepancia en la temperatura a la cual ocurre la transición de la fase romboédrica a la cúbica, con respecto a los valores indicados en la referencia [1]. Como puede verse en la figura 1, la temperatura de Curie para esta concentración es próxima a 573 K. Sin embargo, las medidas PAC indican que este compuesto ya está en esta fase al menos desde los 563 K. Dado que la estabilidad en temperatura en nuestro arreglo experimental es mejor que 1 K, probablemente el origen de la discrepancia radique en la diferencia de tiempo de acumulación de datos entre ambas técnicas. Para espectroscopía PAC, el tiempo de acumulación es aproximadamente 1 día, mientras que para medidas de constante dieléctrica y polarización, minutos.

### **7.2.3 El $\text{PbZr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$**

Los parámetros hiperfinos de este compuesto (60:40) fueron medidos a RT. En la figura 7.6 se observa el espectro obtenido. Para esta concentración, la transición de fase de FR(LT) a FR(HT) está por debajo de RT. Por lo tanto, el espectro mostrado pertenece a esta última fase. Nuevamente para esta concentración, el mejor ajuste se logra con dos sitios. Los resultados de los ajustes pueden verse en la Tabla I, donde también figuran los valores a RT para otras concentraciones. La frecuencia cuadrupolar del sitio 1 es prácticamente la misma que la obtenida para  $\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$  a 453 K, correspondiente a esta misma fase. La frecuencia cuadrupolar del sitio 2 es mayor. En el parámetro de asimetría de los dos sitios se nota un incremento con respecto a aquellos correspondientes a las concentraciones estudiadas previamente, en la misma fase. Por el contrario, el desorden en ambos sitios es menor.

### **7.2.4 El $\text{PbZrO}_3$**

La familia de compuestos PZT presenta dos cambios abruptos en la simetría de celdas dependientes de la concentración de Ti. Uno de ellos es la llamada transición de fa-



**Figura 7.6. Espectro PAC del PZT 60:40. Las curvas continuas de abajo representan el ajuste para cada uno de los sitios.**

se morfotrópica, la cual es prácticamente independiente de la temperatura y ocurre cuando el porcentaje de Ti excede el 48%. A esta concentración, la simetría de la muestra cambia de romboédrica a tetragonal. La otra ocurre, a RT, cuando el porcentaje de Ti es del orden del 6%. Esta transición es casi independiente de la temperatura hasta los 473 K. Para temperaturas mayores, la línea de coexistencia se curva hacia concentraciones menores de Ti. En este caso, la línea separa una fase ortorrómbica antiferroeléctrica de la fase romboédrica ferroeléctrica. El compuesto  $\text{PbZrO}_3$  ha sido previamente estudiado por Forker y Hammesfahr [13] usando espectroscopía PAC. Para la síntesis, sus muestras fueron preparadas con  $\text{HfO}_2$  previamente activado. Las medidas fueron tomadas por debajo y por encima de la temperatura de transición ( $T_c = 503 \text{ K}$ ).

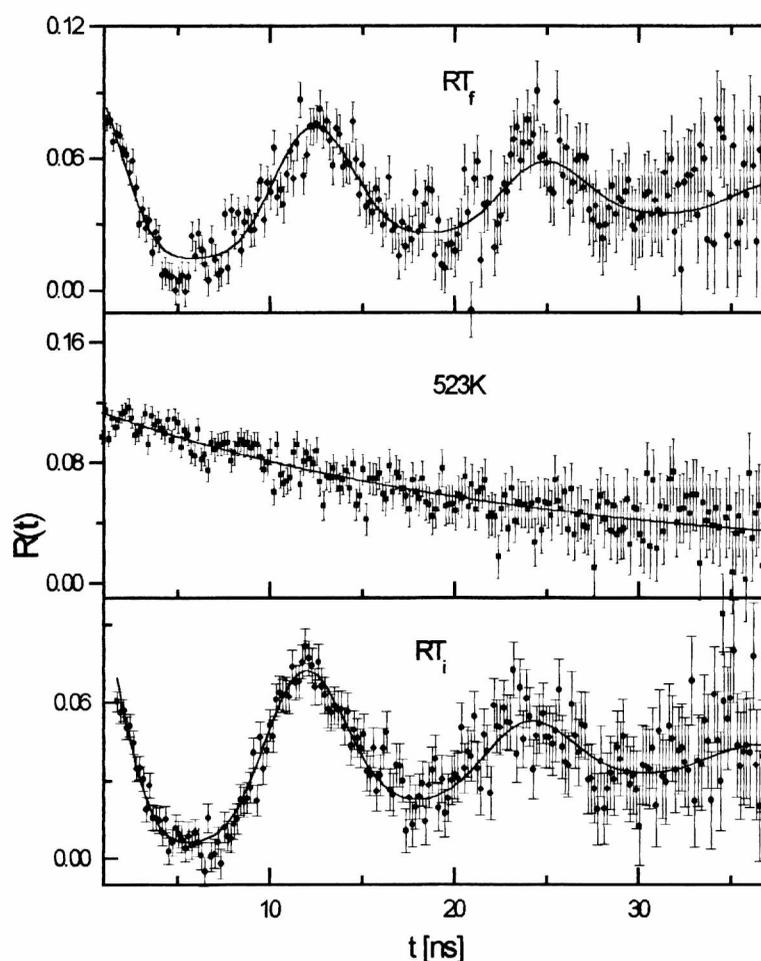
En esta sección se muestran espectros PAC en  $\text{PbZrO}_3$  tomados a las siguientes temperaturas: RT, 523 K y nuevamente a RT. Los parámetros obtenidos por estas medidas y los publicados por Forker y Hammesfahr [13] se muestran en la Tabla II.

Compuesto		fraction [%]	$\omega_q$ [Mrad/s]	$\eta$	$\delta$ [%]
$\text{PbZr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$	site 1	48 <sub>5</sub>	37.4 <sub>7</sub>	0.26 <sub>3</sub>	14 <sub>4</sub>
	site 2	52 <sub>7</sub>	55 <sub>1</sub>	0.08 <sub>2</sub>	18 <sub>4</sub>
$\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$	site 1	37 <sub>3</sub>	34 <sub>1</sub>	.53 <sub>4</sub>	18 <sub>4</sub>
	site 2	62 <sub>6</sub>	97 <sub>3</sub>	.39 <sub>3</sub>	24 <sub>4</sub>
$\text{PbZr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$	site 1	35 <sub>3</sub>	40 <sub>2</sub>	0.68 <sub>7</sub>	3 <sub>1</sub>
	site 2	65 <sub>12</sub>	82 <sub>3</sub>	0.63 <sub>6</sub>	14 <sub>5</sub>
$\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ *	site 1	64 <sub>4</sub>	55 <sub>2</sub>	0	38 <sub>5</sub>
	site 2	36 <sub>4</sub>	102 <sub>6</sub>	0	25 <sub>5</sub>

**Tabla I. Parámetros hiperfinos para diferentes concentraciones de PZT obtenidos a RT. \* Valores obtenidos por Saxena et al. [15].**

Para la fase antiferroeléctrica, los resultados de los dos conjuntos de medidas concuerdan. Cuando ocurre la transición a la fase cúbica, la función de correlación medida sufre un cambio brusco. En la figura 7.7 se observan los espectros de precesión de spin y las curvas resultantes de los ajustes. En el trabajo de la referencia [13], los datos se ajustan para la fase cúbica utilizando un un EFG bajo y estático, obteniendo una frecuencia cuadrupolar  $\omega_q = 4.27_{27}$  Mrad  $\text{s}^{-1}$ . El ajuste de nuestro espectro temporal realizado sobre la base del mismo modelo arroja los siguientes resultados:  $\omega_q = 4.17_{1.33}$  Mrad  $\text{s}^{-1}$ , y  $\delta = 0.62_{26}$ , habiendo fijado el parámetro de asimetría en 1. Fijando  $\eta$  en cero, se obtiene el siguiente conjunto de valores:  $\omega_q = 6.12_{1.37}$  Mrad  $\text{s}^{-1}$ , y  $\delta = 0.59_{24}$ . Si el parámetro de

asimetría no es fijado en ningún valor, los errores relativos que se obtienen para los parámetros hiperfinos son mayores que el 100 %. En cambio, un mejor ajuste puede obtenerse utilizando el modelo de Abragam y Pound, con un sólo parámetro de relajación  $\lambda = 0.0447 \text{ ns}^{-1}$ . Entonces, con este resultado, puede verse que se puede obtener un ajuste único y bien determinado a través de un proceso de relajación, con sólo un parámetro libre. Por otro lado, para un proceso estático, se obtienen diferentes conjuntos de parámetros con errores relativos grandes.



**Figura 7.7. Curvas de precesión de spin de  $\text{PbZrO}_3$ , obtenidas para las fases antiferroeléctrica y cúbica.**

Temperatura	fracción [%]	$\omega_q$	$\eta$	$\delta$
RT	49.2 <sub>8</sub>	0.85 <sub>4</sub>	0.06 <sub>2</sub>	—
523 K	—	—	—	0.044 <sub>7</sub>
RT*	54.96 ± 1.26	0.85 ± 0.02	0.08 ± 0.0073	—
540K*	4.27 ± 0.27	—	—	—

**Tabla II. Parámetros hiperfinos obtenidos para PbZrO<sub>3</sub>. \* Valores obtenidos por Forker et al..**

### 7.3 Discusión

La estructura cristalina del PZT 90:10 ha sido estudiada tanto por difracción de rayo X como neutrones. Estos análisis muestran la superestructura caracterizada por inclinaciones alternadas de los octaedros de oxígeno. En un trabajo reciente basados en las técnicas TEM, espectroscopia dieléctrica, Sawyer-Tower Polarization y mediciones dilatométricas, Dai et al. [14] propone una modificación del diagrama de fases existente del PZT en la zona rica en Zr. El nuevo diagrama de fases consiste en subdivisiones del anterior donde coexisten distintas combinaciones ordenadas y desordenadas de inclinaciones de los octaedros de oxígeno de dos tipos. Para la fase FE(LT) se propone una rotación del octaedro de oxígenos del tipo R asociado con el congelamiento del modo fonónico óptico  $\Gamma_{25}$ . Otro tipo de rotación del octaedro llamada M se asocia con la inestabilidad del fonón óptico  $M_3$  y determina la fase FE(HT). Dai et al. también proponen la existencia de inclinaciones ordenadas y desordenadas del tipo M.

En un trabajo independiente, Saxena et al. [15] también observa dos sitios de interacción cuadrupolar estática en  $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$  a RT, en la fase tetragonal, usando espectroscopía PAC y  $^{181}\text{Ta}$  como sonda. Los parámetros hiperfinos obtenidos pueden verse en la Tabla I. Para ambos sitios  $\eta$  fue fijado en cero, debido a la simetría tetragonal asumida para las celdas.

En este trabajo, también se observan por PAC la coexistencia de dos estructuras distintas o sitios, para cada concentración medida en PZT, y en todo el rango de temperaturas. En el  $\text{PbZr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ , las tres fases se diferencian por la variación con la temperatura de la frecuencia cuadrupolar, y los parámetros de asimetría, fracción y distribución. A RT los dos sitios están casi igualmente poblados. Incrementando la temperatura, la población del sitio de alta frecuencia se incrementa a expensas del otro.

El comportamiento de los parámetros hiperfinos con la temperatura de cada sitio muestra diferencias: mientras  $\omega_{q1}$  en la fase FR(LT) tiene dos veces el valor que para la FR(HT),  $\omega_{q2}$  muestra un incremento del 20% con respecto a su valor a RT. El parámetro  $\eta$  muestra prácticamente el mismo comportamiento en ambos sitios, pero la distorsión es mayor para el sitio 2. El parámetro  $\delta$  muestra casi la misma dependencia con la temperatura en los dos sitios, excepto que, en la fase cúbica, el sitio 1 es ordenado mientras que el sitio 2 es desordenado.

Para el  $\text{PbZr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$  a RT, la fracción porcentual del sitio 2 es ligeramente mayor que 60%, y crece al 85% en la fase cúbica. En ambos sitios la frecuencia cuadrupolar decrece con la temperatura. El parámetro de asimetría presenta un valor alto para ambos sitios y tiene poca dependencia con la temperatura. El parámetro  $\delta$  presenta distintos comportamientos con la temperatura según el sitio 1 o 2. A RT son prácticamente iguales ( $\delta_1 \sim \delta_2 \sim 20\%$ ), mientras que en la fase PE el sitio de baja frecuencia está ordenado y el de alta frecuencia desordenado.

La existencia de un EFG en las fases cúbicas de estos compuestos merece discusión, debido a que a primeros vecinos, por operaciones de simetría debiera ser cero. Este punto será considerado más abajo.

Finalmente, la medida para la fase FR(HT) en  $\text{PbZr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40}\text{O}_3$  también presenta dos sitios a RT. Las poblaciones y parámetros hiperfinos de los dos sitios aparecen en correspondencia con los propios de las concentraciones 90:10 y 80:20 para la misma fase.

En los casos extremos de sustitución de Ti,  $x=1$  (Forker y Hammesfahr [13] y este trabajo) y  $x=0$  (Catchen et al. [16]) se observa por PAC un sólo sitio para las sondas. Para el  $\text{PbZrO}_3$  (PZ) y  $\text{PbTiO}_3$  (PT) los parámetros hiperfinos a RT son:  $\omega_q = 55.0_1 \text{ Mrad s}^{-1}$ ,  $\eta = 0.85_2$  y  $\delta = 0.08_7$ , y  $\omega_q = 1331 \text{ Mrad s}^{-1}$ ,  $\eta = 0.11_2$  y  $\delta = 0.09_2$  respectivamente. La frecuencia cuadrupolar de ambos compuestos decrece a cero con la temperatura, cuando ésta se acerca por debajo a la temperatura de Curie. Este comportamiento de la frecuencia cuadrupolar puede ser explicado a través de la distorsión del fonón blando correspondiente a la transición. En la zona rica en Zr del diagrama de fases de los compuestos PZT, las sondas ocupan dos sitios sobre todo el intervalo de temperaturas medidos. Estos sitios tienen parámetros hiperfinos bien diferentes de aquellos medidos en los compuestos puros PZ y PT. Este resultado elimina la posibilidad de la existencia en la muestra de distintas fases de estos últimos compuestos.

A RT, estudios de difracción de rayos X y neutrones muestran superestructuras que duplican el tamaño de la celda unidad. En esta celda doble, los dos sitios B tienen un octaedro de oxígenos idéntico, pero, como se mencionó anteriormente, con distinto signo del ángulo de rotación. De acuerdo con esto, para la técnica PAC estos dos sitios son equivalentes, i.e., sólo un EFG debería observarse. La detección utilizando esta técnica de dos sitios con distintos EFG no se corresponde con esa descripción. Además, la detección de EFGs  $\neq 0$  en la fase cúbica con valores menores que los obtenidos para las fases FE indicaría que parte de los EFGs observados en las fases FE no sólo provienen de la inclinación de los octaedros de oxígenos, porque esas inclinaciones desaparecen en la fase PE. Tentativamente se podría proponer que los diferentes sitios observados se originan por la presencia de defectos en la cercanía de las sondas. Se ha observado previamente que durante el proceso de recocido a altas temperaturas de perovskitas  $\text{ABO}_3$  se generan vacancias de oxígenos. A pesar de que se ha sido cuidadoso durante la preparación de las muestras para garantizar la estequiometría por la posible volatilización de  $\text{PbO}$ , no puede descartarse a priori la presencia de vacancias de O. En las fases FE, la contribución a los

EFGs observados proviene de las inclinaciones de los octaedros y la presencia de defectos, mientras que en la fase PE, sólo los defectos producen los EFGs.

En el trabajo de Dai et al. [14] sin tener en cuenta la complejidad del problema de encontrar las estructuras más estables para los compuestos de PZT, se propone un diagrama de fases modificado. Este nuevo diagrama que estructuras diferentes estructuras (configuraciones de oxígenos tipo M y R ordenados y desordenados) son posibles las cuales son energéticamente casi idénticas. Pequeños cambios en la concentración de Ti o en la temperatura pueden producir transformaciones de una configuración a otra. Esta sensibilidad de las muestras a variaciones de esos parámetros evidentemente dependerán de la forma en que se prepare la muestra, especialmente para el estado polarizado-constrañido, si las vacancias de oxígenos están presentes. Los resultados mostrados en ese trabajo, los cuales fueron obtenidos utilizando técnicas macroscópicas, no pueden fácilmente ser cuantificados y comparados con los parámetros hiperfinos obtenidos por la técnica PAC, especialmente si las vacancias no son tenidas en cuenta. Al margen de algunas discrepancias debido a la sensibilidad de las interacciones hiperfinas a defectos cercanos a las sondas, este estudio PAC complementan esos estudios previos.

Como se mencionó antes, el EFG en las fases cúbicas debe ser cero. En el capítulo 9 se analizará la posible causa de generación de los EFG por el desorden introducido por la distribución al azar de cationes B y B', teniendo en cuenta la valencia del Ta (+5) en el momento de la medida PAC y el posible atrapado de vacancias por esta impureza. En este capítulo se analiza como posible origen de los EFG la presencia de defectos cercanos a las sondas. Como se dijo, la causa más común de defectos en estos materiales son las vacancias de oxígenos ( $v_o$ ) y plomo ( $v_{pb}$ ), en las posiciones  $(1/2, 1/2, 0)$  y  $(1, 0, 0)$  respectivamente. Para estimar los EFG en sitios B producidos por estos defectos, se utilizó el PCM [17]. Este modelo da una aproximación razonable para el  $\eta$  en estos compuestos, pero no para el  $V_{zz}$ . Una vacancia simple o doble en la sub-red de oxígenos o plomos crean un EFG axialmente simétricos, i.e.  $\eta = 0$ . Entonces,  $\eta \neq 0$  indica una estructura de defectos más compleja, por ejemplo un defecto compuesto por un  $v_o$  y un vecino próximo  $v_{pb}$ . Se descartan configuraciones con números mayores de vacancias. Como en estos materiales la carga del catión A es +2, tomamos este valor para  $v_{pb}$ . Por

otro lado, la covalencia de los enlaces O-B puede ser representada por una carga que va de 0 a 2 para el  $v_o$ . Dentro de este rango de cargas, los cálculos dan  $\eta \approx 0.40$  para  $v_o^{1+}$  y  $v_o^{1.8}$  respectivamente. Si bien los  $V_{zz}$  calculados no son comparables con los valores medidos, el cociente de los  $V_{zz}$  calculados para esas dos configuraciones de carga es 2.64, un valor muy cercano al cociente de las frecuencias cuadrupolares de los dos sitios. De esta forma, el sitio 1 podría corresponder a una única configuración Ta-  $v_o^{1+}$ - $v_{pb}^{2-}$  debido al EFG menor y  $\delta$  cercano a 0. El sitio 2 con mayor EFG y  $\delta \approx 0.30$ - $0.40$  correspondería a una configuración desordenada Ta-  $v_o^{1.8+}$ - $v_{pb}^{2-}$ .

Si se asume una cantidad de vacancias distribuida al azar, debiera existir alguna fracción de sitios con frecuencia cuadrupolar cero. Como este sitio no ha sido detectado, las vacancias debieran estar próximas al Hf o migrar y ser atrapadas por el Ta. Como la concentración de Ta está en el orden de los ppm y los parámetros hiperfinos de cada fase son casi constantes con la temperatura, el segundo esquema parece ser improbable, a menos que la movilidad de los oxígenos sea suficiente a temperaturas tan bajas como RT, de manera tal de permitir la saturación del proceso de atrapado de vacancias durante los  $17.8 \mu s$  de la vida media del Ta. Una mejor descripción de los EFGs y distribuciones de cargas puede ser obtenida si, en vez de utilizar PCM, se hicieran cálculos como aquellos de las referencias [18-19].

El ensanchamiento de líneas detectado en los PZT y compuestos de la forma  $ABO_3$  [20] es un resultado curioso. En la mayoría de los compuestos éste está relacionado con desorden y, en contraste con lo que ocurre en las perovskitas, el efecto es recocado a altas temperaturas. Entonces, aún que esté relacionado con la presencia de defectos, su naturaleza todavía no está bien entendida.

En las fases cúbicas de perovskitas puras  $ABO_3$  ha sido observado usando espectroscopía PAC que las sondas son perturbadas por un efecto dinámico, mientras que los compuestos con fórmula  $AB_xB'_{(1-x)}O_3$  muestran interacciones cuadrupolares estáticas. Por ejemplo, los compuestos  $BaTiO_3$  [9] y  $BaHfO_3$ [21] cada uno muestra un proceso hiperfino de relajación en sus respectivas fases cúbicas. El mismo resultado ha sido obtenido para el  $PbZrO_3$  en este trabajo y para  $PbTiO_3$  [16]. Para  $BaTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  y  $PbTiO_3$  fueron medidos cambios abruptos en la función de correlación angular, que

muestran que por debajo de la temperatura de transición las sondas son perturbadas por un EFG estático y por uno dinámico por encima. El BaHfO<sub>3</sub> es cúbico en todo el intervalo de temperaturas y presenta un efecto dinámico a todas las temperaturas medidas (ver capítulo VII). Si bien el modelo de relajación nuclear de spin ajusta los espectros experimentales mejor, la naturaleza de tal proceso es aún desconocida. Por otro lado, para las fases cúbicas de BaTi<sub>x</sub>Hf<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub> [21] y PbZr<sub>x</sub>Hf<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub>, EFGs inequívocamente estáticos fueron medidos.

En la referencia [13] y últimamente en la [22], los espectros temporales medidos por encima de T<sub>c</sub> fueron ajustados usando EFGs estáticos y desordenados. Esta interpretación se halla aún bajo discusión, debido a los valores extremadamente altos obtenidos para el parámetro de distribución (normalmente  $\delta \gg 100\%$ ). Es difícil de entender cómo el desorden en las posiciones atómicas o el introducido por la composición pueda producir tal dispersión en los valores del EFG tales como 100% o mayores, cuando en materiales amorfos (muestras completamente desordenadas) se ha determinado para ciertos compuestos  $\delta < 40\%$  [23].

## *Referencias*

1. G. Shirane K. Suzuki and A. Takeda, *J.Phys.Soc. Japan*, **1** (1952.), 12.
2. G. Shirane and A. Takeda, *J. Phys. Soc. Japan*, **1** (1952), 5.
3. E. Sawaguchi *J. Phys. Soc. Japan* **8** (1953), 615.
4. H. Barnett, *J. Appl. Phys.* **33** (1962), 1606.
5. C. Michael, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson and W. James, *Solid State Comm.* **7** (1969), 865.
6. A. M. Glazer and S. A. Mabud, *Acta Cryst.* **B34**, 1060, (1978).
7. H. Ito, Y. Shiozaki and E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **52** (1982), 3913
8. R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Sol. Sta. Comm.* **9**(1968),715, and R. Comes, M. Lambert and A. Guinier, *Acta Cryst.(a)* **26**, 244 (1970).
9. G. L. Catchen, S. J. Wukitch, E. M. Saylor, W. Huebner and M. Blazskiewicz, *Ferroelectrics* **117** (1991), 175.
10. H. Frauenfelder and R. M. Steffen, in *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, edited by K. Siegbahn, North Holland, Amsterdam, 1965, p.997.
11. T. Butz and A. Lerf, *Phys. Lett.* **97A** (1983), 217.
12. A. Abragam and R. P. Pound, *Phys. Rev.* **92** (1953), 953.
13. M. Forker and A. Hammesfahr, *Z.Physik* **255** (1972), 196.
14. X. Dai, Z. Xu and D. Viehland, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 2815.
15. R. Saxena and R. Souza, private communication (1996).
16. G. L. Catchen, S. J. Wukitch, D. M. Spaar and M. Blazskiewicz, *Phys. Rev.* **B42**

(1990), 1885.

17. A. López- García, Mag. Res. Rev. **15** (1990), 119

18. D.J Singh, Ferroelectrics **153** (1994), 186.

19. G. Fabricius, E. L. Peltzer y Blanca, C. O. Rodríguez, A. P. Ayala, P. de la Presa and A. López-García, Phys. Rev. **B55** (1997),41.

20. A. Ayala and A. López-García, Ferroelectrics **185** (1996),1

A. Ayala and A. López-García Hyperfine Interactions. **C1** (1996), 364.

21. A. López-García, P. de la Presa and A. M. Rodríguez, Phys. Rev. **B44** (1991) 9708,  
K.C. Sebastian, D.R.S. Somayajulu, S.N.A. Jaffrey, S.S. Sharma, J. Varma, Hyperfine  
Interactions **99** (1996), 347.

22. G. Catchen, E. Hollinger and T. Rearick, Z. Naturforsch. **51a** (1996),411.

23. L. C. Damonte, L. A. Mendoza Zeliz and A. R. López García, Phys. Rev. **B46** (1992),  
13767.

## *Capítulo VIII Cálculos de EFG sobre estructuras cúbicas utilizando PCM y FP-LAPW*

### **8.1 Introducción**

La interpretación de los EFG's observados en las distintas estructuras cúbicas en perovskitas medidos en este y previos trabajos, presenta un problema complejo. La mayor dificultad al respecto radica en la simultaneidad de factores presentes en las muestras. El uso de modelos de cálculos permite, independientemente de la precisión del mismo, separar y juntar estos factores de manera de tener un conocimiento cualitativo de los resultados producidos por éstos. El modelo de cargas puntuales aplicado al cálculo de gradientes de campo eléctrico en general produce resultados utilizables en el sentido variacional, es decir, que si bien las magnitudes obtenidas en general no concuerdan con los valores experimentales, los errores sistemáticos introducidos en las hipótesis mismas de la modelización, se cancelan al comparar los resultados con compuestos similares. El intento de corrección de este modelo a través de la implementación del injustificado factor de Stenheimer, ratifica su uso variacional, si se toman los resultados obtenidos sin este factor simplemente como "*a menos de un factor de escala*". Evidentemente la simplificación introducida por la *carga puntual* por sí misma no puede describir procesos físicos cuyas raíces se hallan en la hibridización covalente de los sólidos. Para obtener resultados cualitativos a este respecto mayores aproximaciones deben hacerse.

Por contrapartida, el PCM es el único método simple que permite abordar sistemas desordenados con muchos átomos (500 o más). Para realizar dinámica molecular por métodos *ab-initio* o Monte Carlo se requieren recursos computacionales y tiempos de cálculo actualmente fuera del alcance de los recursos propios.

En este capítulo se presentan también resultados obtenidos con el FP-LAPW sobre la fase ortorrómbica en SrHfO<sub>3</sub>. Los mismos, si bien tratan con una fase de menor simetría, muestran el efecto magnificador del Hf sobre el EFG debido a pequeñas variaciones de carga en torno a la sonda. Este método de cálculo, permite una precisión

mucho mas alta debido a que no realiza aproximaciones en la forma del potencial. Sin embargo su utilización se ve fuertemente restringida por el número de átomos del sistema a tratar y la cantidad de operaciones de simetría de la celda unitaria.

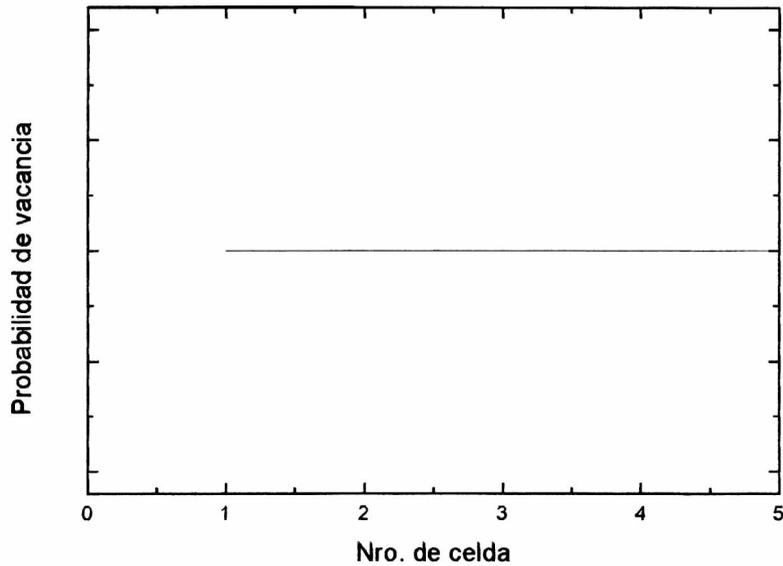
## 8.2 Distribución de vacancias de oxígenos.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, el proceso de sintetizado de las perovskitas genera, según los métodos de preparación, distintas concentraciones de vacancias de oxígenos. Para las perovskitas fabricadas por el método de reacción sólida, el número de vacancias ronda el 3% (REF). La presencia de tales vacancias produce campos de largo alcance, cuyo perfil debe ser analizado. Asimismo, la distribución de vacancias en torno a la sonda PAC  $^{181}\text{Ta}$  merece ser discutida. Utilizando un programa que utiliza el PCM se han realizado cálculos para distintas configuraciones y perfiles. Para los cálculos de las distribuciones de gradientes de campo eléctrico, en general se han utilizado clusters de  $10 \times 10 \times 10$  celdas con 50.000 configuraciones aleatorias.

El primer resultado obtenido es, contrariamente a argumentos frecuentemente esgrimidos, que la sonda  $^{181}\text{Ta}$  expulsa vacancias de su propio octaedro en lugar de acoplarse con ellas. Cuando en una distribución uniforme de vacancias se permite que éstas ocupen sitios del octaedro del entorno de la sonda, se produce una distribución de gradientes de campo eléctrico con un pico muy angosto en la zona de  $V_{zz}$  altos. Esta distribución de gradientes no ha sido observada experimentalmente ni se manifiesta en las transformadas de Fourier de los espectros. Por otro lado, la descompensación de carga que introduce la sonda  $^{181}\text{Ta}$  que tiene valencia  $5^+$  produce una fuerza atractiva para los oxígenos con valencia  $2^-$  que hacen que, al menos la probabilidad de escape de un oxígeno vecino sea mucho menor que la de un segundo o tercer vecino.

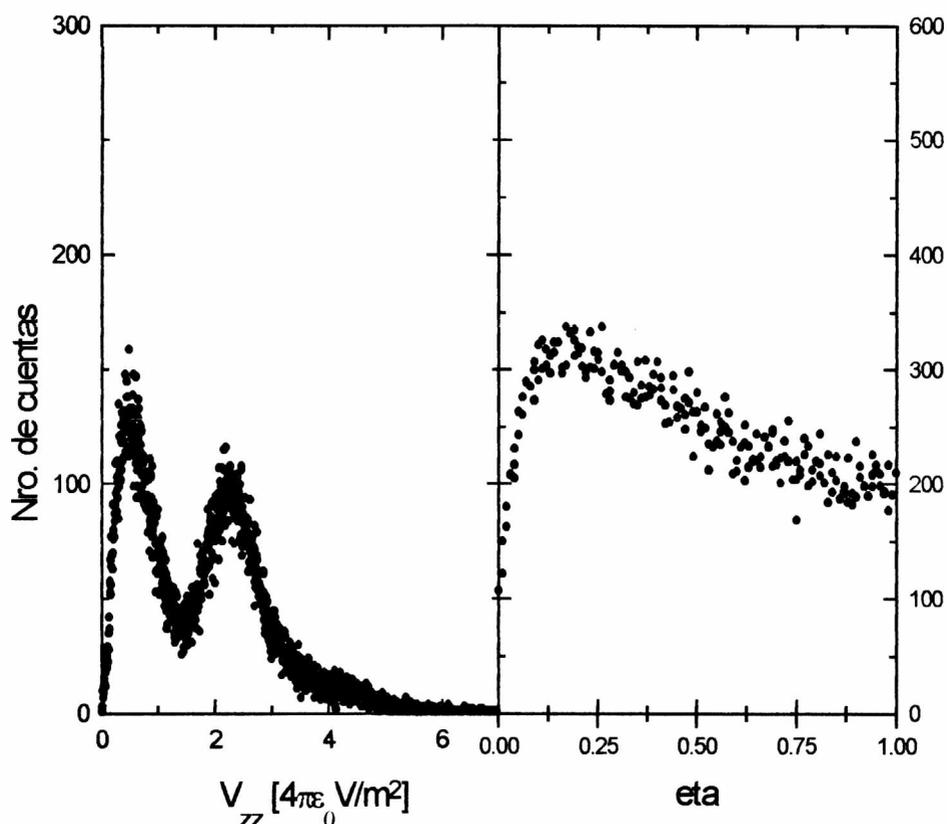
A partir de este resultado, las distintas configuraciones generadas para las vacancias de oxígenos se realizaron partiendo del octaedro central completo. En la figura 8.1 se muestra la función de probabilidad de vacancias según el número de celda. También se ha descartado para los cálculos la componente de gradiente de campo eléctrico

producida sobre un sitio B por la distribución al azar de sondas  $^{181}\text{Ta}$ . Esto es debido a que la concentración de las mismas yace en el orden de partes por millón, lo cual hace que la probabilidad de que haya dos próximas es extremadamente baja.



**Figura 8.1. Función de probabilidad de existencia de vacancias de oxígenos según el número de celda.**

En la figura 8.2 puede verse la distribución de valores de  $V_{zz}$  obtenidos para una concentración de vacancias del 3%. El eje de las ordenadas representa en número de apariciones del valor correspondiente de  $V_{zz}$ . La función graficada es, a menos de un factor de escala, la función de probabilidad de  $V_{zz}$ .

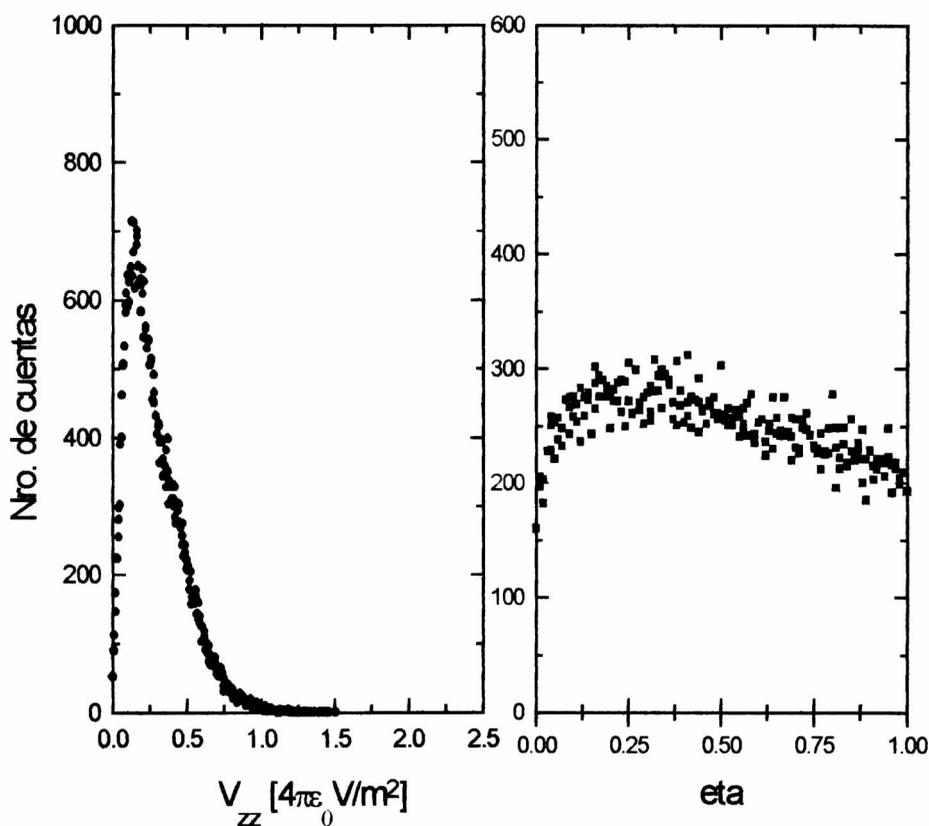


**Figura 8.2** Distribución de valores de  $V_{zz}$  para una muestra cúbica con 3% de vacancias de oxígenos sin polarizar y el octaedro central sin defectos.

El pico que se encuentra para  $V_{zz} = 4.5 \ 4\pi\epsilon_0 V/m^2$  se corresponde con el gradiente de campo eléctrico generado por las vacancias de la primer celda vecina; los que están para valores de  $V_{zz} = 2.4$  y  $0.5 \ 4\pi\epsilon_0 V/m^2$  se corresponden con los de la segunda y tercer celda vecina respectivamente. La intensidad de cada uno de estos picos aumenta según disminuye el  $V_{zz}$ . Este hecho está en concordancia con el número de sitios posibles para la ocupación de vacancias según crece la distancia al origen. Así, el número de celdas primeras vecinas es 26 (78 oxígenos), de segundas vecinas es 98 (294 oxígenos) y de terceras 168 (504 oxígenos). Como puede observarse en la figura, la probabilidad de sitios con  $V_{zz}=0$  es nula, debido a la interacción de largo alcance aplicada.

En la figura 8.3 se muestra la forma de la distribución de valores de  $V_{zz}$  cuando se reduce el número de vacancias al 1%. En ella puede verse que los picos correspondientes a

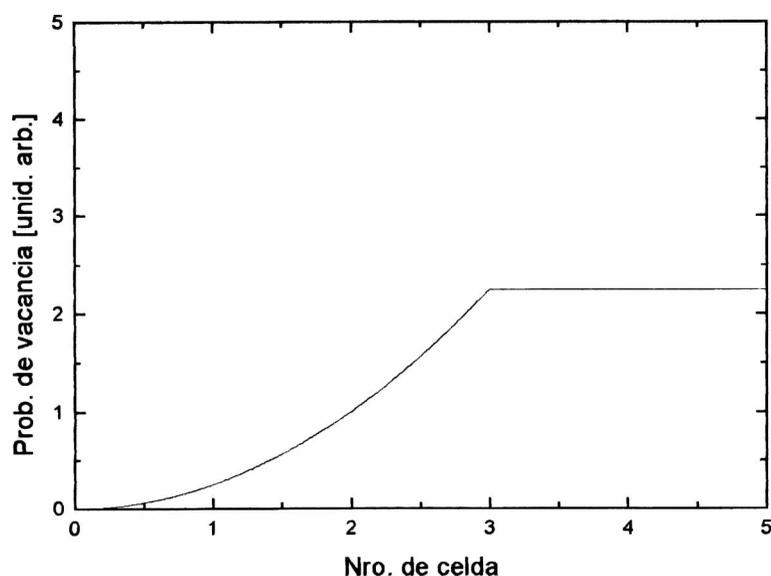
vacancias en las celdas primeras y segundas vecinas han prácticamente desaparecido. Esto se debe a que, para 26 átomos primeros vecinos un 1% de vacancias (0.26 átomos) haga que en la mayoría de las configuraciones los sitios primeros vecinos se presenten sin defectos. Algo similar ocurre para los 98 oxígenos de la segunda capa, donde es muy poco probable la presencia de vacancias. Asimismo, el pico correspondiente a vacancias a celdas terceras vecinas se corre hacia la izquierda, debido al menor gradiente generado por el menor número de ellas.



**Figura 8.3 Izq.:**Distribución de valores de  $V_{zz}$  para una muestra cúbica con 1% de vacancias de oxígenos sin polarizar y el octaedro central sin defectos. **Der.:** distribución de valores del parámetro de asimetría

La situación descrita en la figura 8.2 no se corresponde con las transformadas de Fourier de los espectros obtenidos para perovskitas cúbicas en ningún caso, si se toma

como dato que el porcentaje de vacancias es del 3%. La situación mostrada en la figura 8.3 sí se correspondería con los espectros de Fourier donde sólo se observa un sitio. Se han realizado intentos para ajustar los espectros teniendo en cuenta los 3 sitios (o los dos mayoritarios) que aparecen para concentraciones de vacancias del 3%. De los mismos no surgen buenos ajustes. En general la situación planteada se corresponde con un sólo sitio muy distribuido (ver capítulos anteriores,  $\text{Ba}(\text{TiHf})\text{O}_3$ ) o una distribución de frecuencias alrededor del cero (████████). Evidentemente la distribución al azar de vacancias de oxígeno con carga cero (a excepción del octaedro central) no es una buena suposición para describir los espectros obtenidos. Para tener en cuenta la expulsión de vacancias en el octaedro central, debido a la fuerza de atracción entre la sonda PAC  $^{181}\text{Ta}$  y los aniones oxígenos de una forma más continua, se realizaron intentos cambiando la función de probabilidad de la figura 8.1 por una no escalonada y creciente, de manera de que la atracción de los Ta por los aniones se propague a las celdas vecinas. Ejemplo de una de tales curvas puede verse en la figura 8.4.



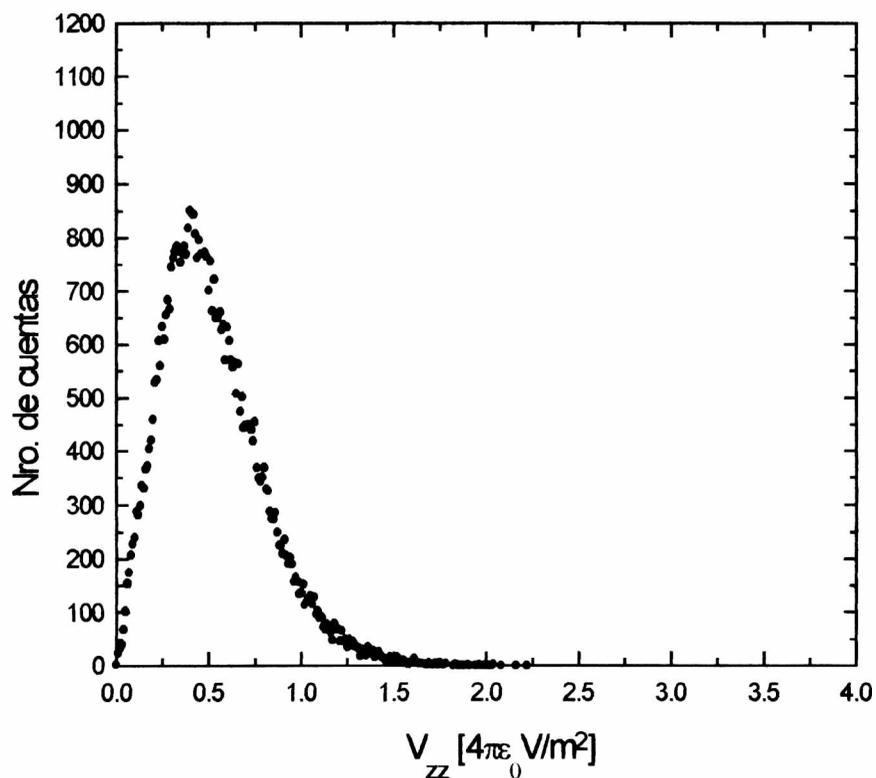
**Figura 8.4. Función de probabilidad de existencia de vacancias de oxígenos según el número de celda.**

La aplicación de una curva de probabilidad como la de esta figura no destruye la estructura de picos de la distribución de valores de  $V_{zz}$ , sino que cambia la altura relativa de los mismos. Esto es de esperarse independientemente del perfil asignado a la curva de probabilidad de vacancias de oxígenos, con lo cual, con este nuevo intento tampoco se logra describir cualitativamente la forma de los espectros obtenidos experimentalmente.

Otra forma de abordar el problema de la repulsión de las vacancias de oxígenos por parte del Ta es cambiar la distribución de cargas de su entorno. Esta aproximación radica en que las vacancias existentes tampoco pueden tener en el sólido la carga  $0e$  asignada anteriormente, sino que habrá una redistribución de carga en el espacio de manera de minimizar la energía total. A tal efecto se generó una distribución de cargas de oxígenos con la función de probabilidad de la figura 8.1 pero con una carga que tienda a cero a medida que nos alejamos del centro. Esto hace que las vacancias lejanas efectivamente tengan carga eléctrica cercana a cero, y las próximas cercanas a  $-2e$ . De esta forma se evita también el escalón de probabilidad de la figura 8.1 asignando una curva decreciente con las condiciones de borde tales que la función tome el valor  $-2e$  en el octaedro propio y cero en el infinito. En la figura 8.5 y 8.6 pueden observarse los resultados obtenidos para potenciales ajustados a estas condiciones de borde del tipo  $1/r$  y  $1/r^3$  para un porcentaje de vacancias del 3%. En ambas figuras puede verse que los picos correspondientes a las vacancias de las celdas primeras, segundas y terceras se han juntado formando un solo pico muy distribuido. Este hecho tiene que ver con que al cargar de esta manera a las vacancias, las que estaban en la celda más cercana poseen una carga menor, cercana a  $-2e$ , por lo tanto el pico de  $V_{zz}$  más alejado, se corre hacia la izquierda. El pico correspondiente a las segundas vecinas también se corre, pero en una proporción menor, dado que su carga es mayor que las anteriores, y así siguiendo. El borde izquierdo de la distribución de probabilidad de  $V_{zz}$  prácticamente no se corre porque se corresponde con vacancias lejanas, i.e. con carga cercana a  $0e$ . También puede verse claramente la diferencia en el ancho de la distribución obtenida según el potencial sea tipo  $1/r$  o  $1/r^3$ . Para este último el aumento de la carga desde  $-2e$  hasta  $0e$  es mucho más rápido según nos alejamos del centro. La forma de la distribución de carga es más parecida a la del tipo escalón de la figura 8.1 y por ende los picos se corren menos hacia la izquierda que en la

carga tipo  $1/r$ . De esta forma, si bien los picos alcanzan a superponerse, sólo lo hacen en forma parcial, dando una curva para  $V_{zz}$  mucho más asimétrica que la este último.

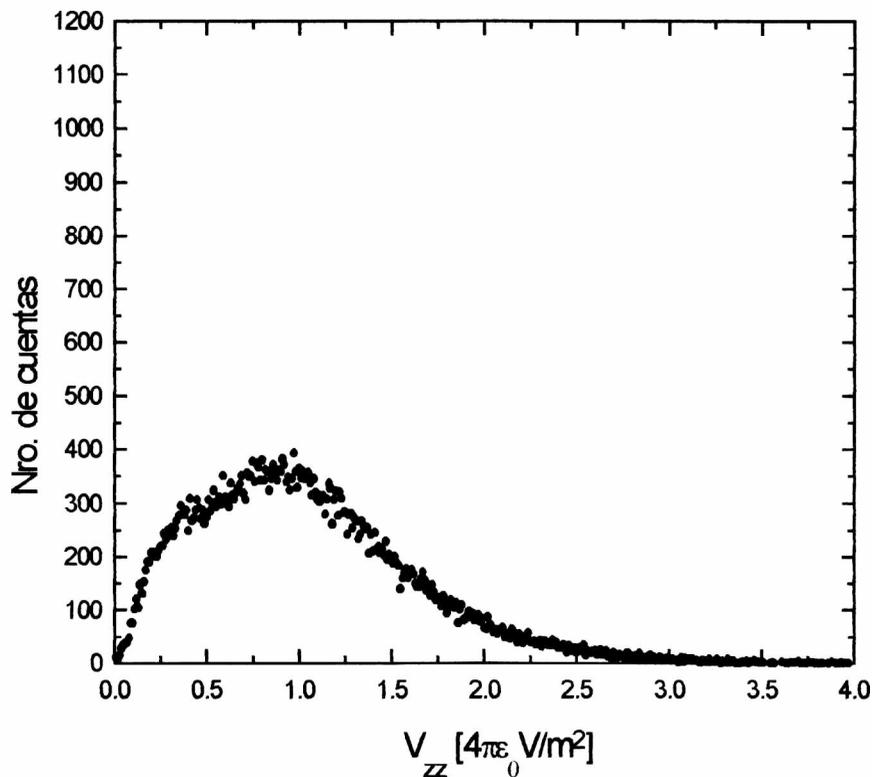
Evidentemente para reproducir totalmente los resultados experimentales existirían muchos parámetros a ajustar. Además del conocimiento del porcentaje exacto de vacancias de oxígenos, las curvas de distribución de carga propuestas son dos entre un número infinito de posibilidades. Sin embargo con este modelo simple se reproducen resultados acordes con los obtenidos experimentalmente y permite dar una idea del origen del los gradientes de campo eléctrico muy distribuidos en fases cúbicas. La distribución de  $V_{zz}$  en la figura 8.4 es del orden del 50% y la de la figura 8.5 de más del 100%.



**Figura 8.5** Distribución de  $V_{zz}$  para un perfil de carga de vacancias del tipo  $1/r$ .

También debemos analizar a la luz de estos resultados la función de correlación angular que se está utilizando para realizar los ajustes de los datos experimentales. En primer lugar, la forma de la distribución de valores de  $V_{zz}$  dista de ser una curva simétrica,

como lo son las de perfil Gaussiano o Lorentziano. Asimismo, la distribución de valores del parámetro de asimetría muestra que, en los ajustes PAC se está promediando sobre una distribución de frecuencias de interacción cuadrupolar con un mismo valor de  $\eta$ . Sin embargo la configuración generada de la manera descrita de vacancias con distribución de carga presenta una distribución de valores de este parámetro del tipo de la observada en las figuras 8.2 y 8.3. Mayores esfuerzos en la búsqueda de la función de correlación en sistemas de este tipo deben hacerse.



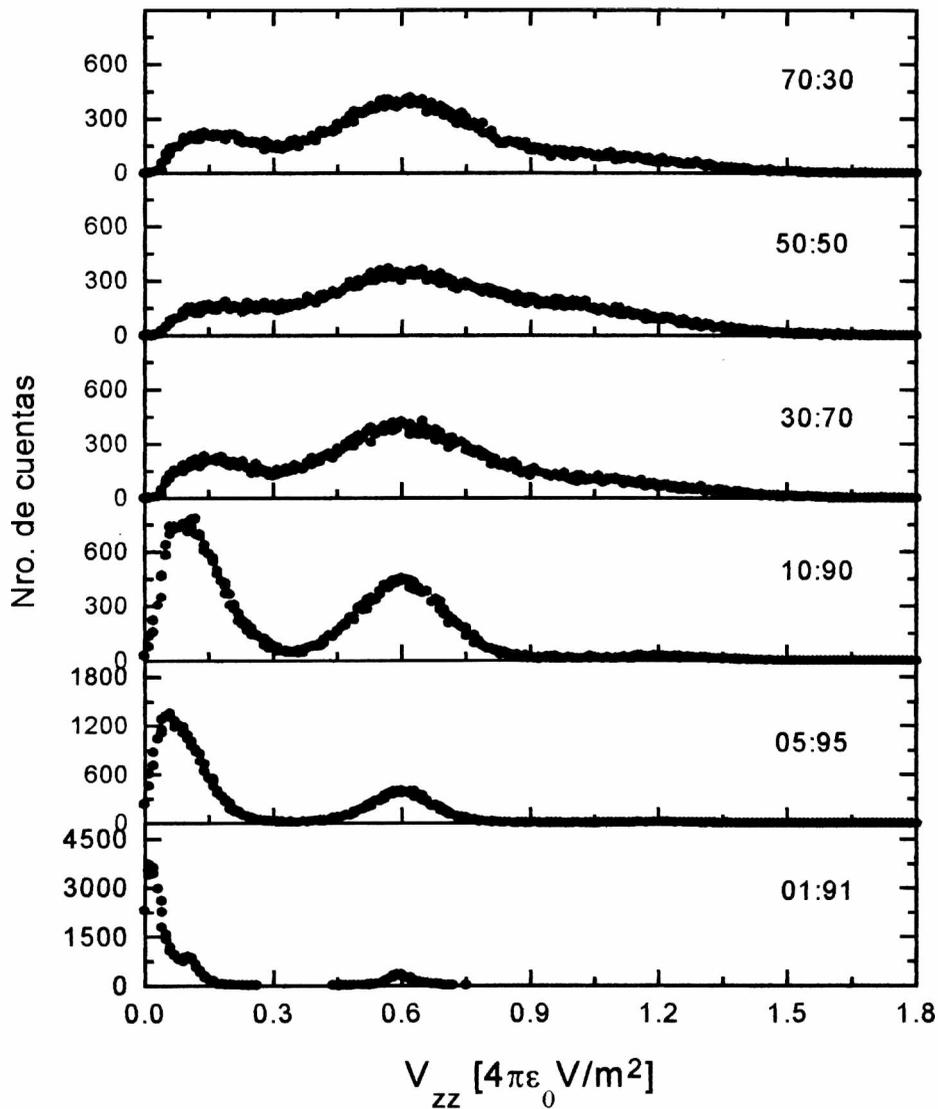
**Figura 8.6** Distribución de  $V_{zz}$  para un perfil de carga de vacancias del tipo  $1/r^3$ .

### 8.3 Desorden introducido por mezcla de cationes B

En esta sección se intentará analizar si utilizando el PCM también puede reproducirse el resultado obtenido sobre  $Ba(TiHf)O_3$  relativo a la variación del EFG a RT

en función de la concentración de Hf. Por un lado, a medida que la sustitución de Ti por Hf aumenta, la constante de red crece y esto de por sí implica una reducción del EFG, si dicho EFG está producido por una distribución de vacancias tal como se describió en la sección anterior. Por otro lado según el trabajo previo utilizando FP-LAPW sobre los sistemas SrTiO<sub>3</sub> y SrHfO<sub>3</sub> [10] se sabe que la covalencia de los electrones 3d del Ti es bastante mayor que la de los 5d del Hf en aproximadamente 0.7e. Debido a la gran ionicidad de los sitios A en todas las perovskitas aisladoras, es de esperarse que la sustitución de Sr por Ba no modifique esta tendencia a la covalencia entre cationes B y aniones O, a menos del cambio del volumen de la celda dado por esta sustitución. La manera más elemental de simular el desorden del entorno de una sonda producido por la distribución al azar de distintas concentraciones de Ti y Hf con sus distintas covalencias, es simplemente cargar dichos iones con diferente carga. Esta hipótesis simplificatoria se justifica dentro del marco del PCM debido a la mayor distribución espacial de la carga en un átomo de Ti que en uno de Hf. Debido a que el Ti es el más covalente y el Hf el más iónico, a este último le asignamos la carga +4e y al primero +4e- $\delta$ , con  $\delta$  tomando valores pequeños. Evidentemente tomando  $\delta=0$  recuperamos  $V_{zz}=0$ . En la figura 8.7 podemos observar las distribuciones de  $V_{zz}$  obtenidas para distintas concentraciones de Ti con 0% de vacancias de oxígenos y 0.3e de diferencia de carga entre Ti y Hf. La posición de los picos generados por este método se corresponde con  $V_{zz}$  menores que los obtenidos por vacancias de oxígenos, debido a la menor carga introducida. Se observa que la concentración 50:50 es la que presenta mayor desorden. Las concentraciones 70:30 y 30:70 tienen distribuciones de  $V_{zz}$  muy similares. Este hecho es de esperarse debido a la contribución nula al gradiente por parte de los barios y los oxígenos en esta configuración, sumada a la invariancia del  $V_{zz}$  respecto a traslaciones de carga. De esta figura puede verse que, si bien la forma de la distribución de  $V_{zz}$  no coincide con las obtenidas experimentalmente, el centroide de la función de distribución a partir de la concentración de Ti  $x=0.50$  y menores se corre hacia la izquierda, es decir, a medida que el desorden disminuye, se pueblan más los sitios con EFG's pequeños. En base a este resultado, se volvieron a calcular las distribuciones de  $V_{zz}$  sumando ahora las componentes del gradiente de campo eléctrico producidos por las vacancias de oxígenos, tomando un

porcentaje del 3% de vacancias y con distribución de carga del tipo  $1/r$ , tal como se describió en la sección anterior.

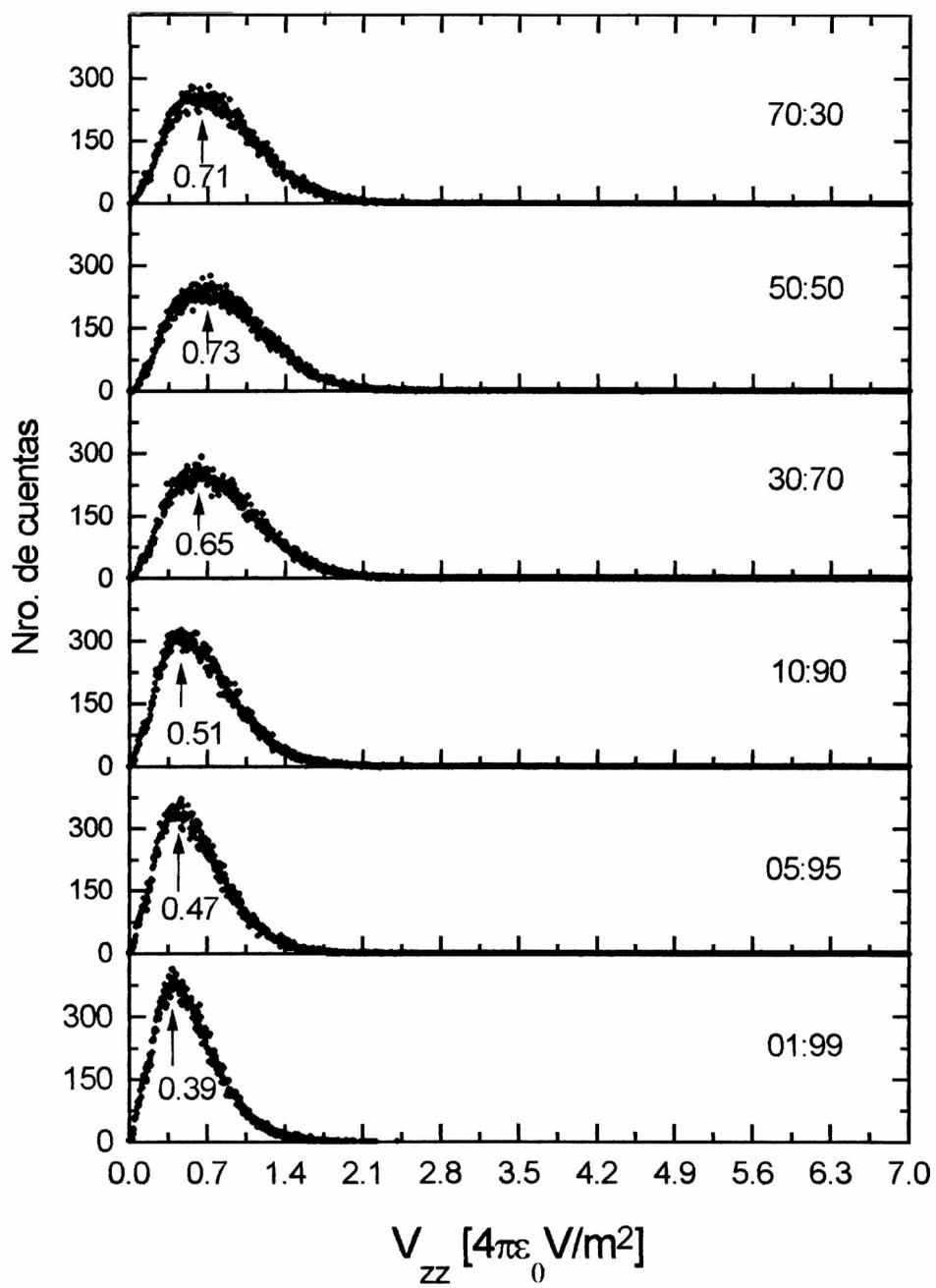


**Figura 8.7. Distribución de  $V_{zz}$  para  $0.3e$  de diferencia de carga entre Ti y Hf y 0% de vacancias de oxígenos a distintas concentraciones Ti:Hf.**

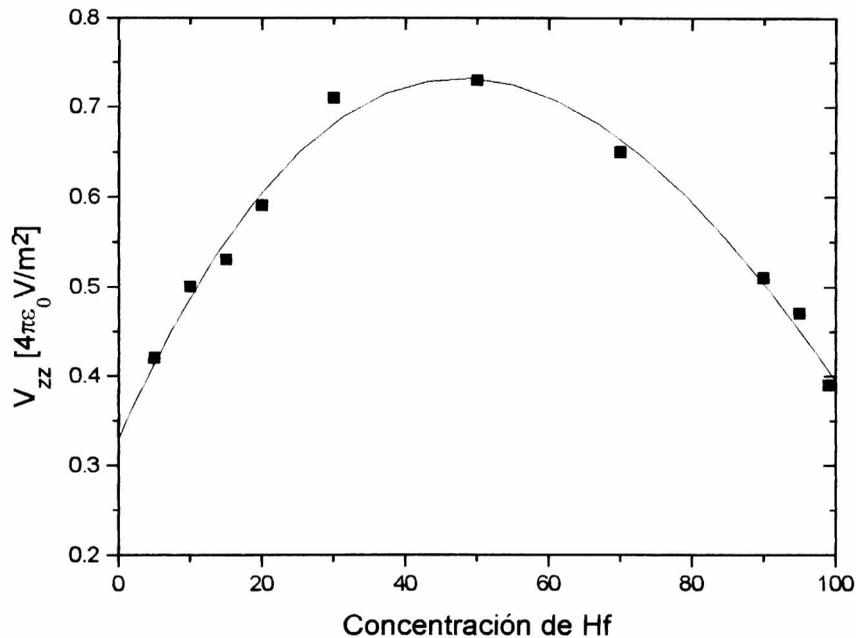
En la figura 8.8 se observan las curvas de distribución de  $V_{zz}$  obtenidas. El mencionado desplazamiento a la izquierda del centroide de la componente de  $V_{zz}$  generada por el desorden de cargas efectivamente desplaza la posición del pico de la curva de

distribución producida por las vacancias de oxígenos, para  $x$  menores o iguales que 0.5. Además, como se ve en la figura 5.11 del capítulo V, la diferencia entre los valores del EFG entre 30:70 y 10:90 es mucho mayor que la que hay entre los del 50:50 y 30:70. Este hecho también es reproducido a través de estos cálculos. Realizando los cálculos sobre las concentraciones ricas en Ti ~~10:90~~, se completa la escala de concentraciones Ti/Hf. En la figura 8.9 podemos ver el resultado total obtenido. Si se compara esta curva con la experimental del capítulo V (figura 5.11), se encuentra un notable acuerdo a pesar de la gran simplicidad del modelo empleado. En la curva de la figura 5.11, los valores del EFG para  $x=0.95$ , 0.90, 0.85 y 0.80 están ligeramente por encima de los calculados en la figura 8.9, de manera que por ejemplo el EFG para  $x=0.70$  resulta mayor que para  $x=0.50$ . Sin embargo, si se tiene en cuenta la continua dilatación de la red (Capítulo IV figura 4.5) a medida que la proporción de Hf aumenta, con la consecuente disminución del EFG, puede concluirse que la figura experimental 5.11 es representada por la 8.9 sumándole a esta última una recta decreciente de manera de compensar el efecto de la dilatación de la red. En esta figura se observa también el ajuste de los puntos computados con un polinomio de grado cuatro. Futuros desarrollos teóricos tal vez justifiquen esa dependencia del EFG con la concentración.

Para concluir, el modelo PCM utilizando una diferencia de carga entre los iones de los sitios B según su diferente estado de covalencia, describe en forma notable los resultados experimentales acerca de la variación del EFG en  $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$  en función de la concentración. Este resultado no deja de ser sorprendente debido a la gran cantidad de simplificaciones de las hipótesis que conlleva el modelo. Este resultado sumado al obtenido en la sección anterior justifican la utilización del mismo en forma variacional y la interpretación cualitativa de los resultados que arroja en este tipo de sistemas.



**Figura 8.8** Variación de la posición del máximo de la distribución de valores de  $V_{zz}$  con la concentración Ti:Hf, con  $0.3e^-$  de diferencia de carga y 3% de vacancias de oxígenos.



**Figura 8.9.** Variación de los valores máximos de  $V_{zz}$  con la concentración de Hf. La línea llena muestra un ajuste de los puntos con un polinomio de grado 4.

#### 8.4 Cálculo del EFG en SrHfO3 utilizando métodos *ab initio*

Uno de los objetivos perseguidos actualmente con denodados esfuerzos es el de poder calcular todas las propiedades del sólido a través del cómputo de la densidad de carga electrónica en el volumen del mismo. Invariablemente estos esfuerzos han desarrollado mejores y más sofisticados métodos y algoritmos computacionales, paralelamente al crecimiento en la velocidad y capacidad de los sistemas de cómputos. De esta forma se logra abarcar cada vez problemas con mayor número de átomos y con hamiltonianos con menor número de aproximaciones. Así se fue evolucionando desde los métodos de sumatoria de orbitales atómicos (LCAO, “*tight-binding*”, etc) a los de aproximaciones de la forma del potencial (Pseudo-potenciales) y finalmente a los que no realizan aproximaciones en la forma de los mismos y tratan a todos los electrones

simultáneamente (“*all electron methods*”, FP-LMTO, FP-LAPW). Asimismo, dentro de cada uno de estos métodos se fue evolucionando en la precisión y parametrización de los mismos. En general los algoritmos mencionados trabajan dentro del marco de la “aproximación local para la funcional densidad” (LDA) o la “aproximación general de gradientes” (GGA) dentro de la “Teoría de la Funcional Densidad” (DFT), y en principio permitiría obtener resultados exactos en el estado fundamental del sistema.

Dentro de las propiedades del sólido que pueden obtenerse a partir del conocimiento de la densidad de carga, algunas son mucho más sensibles que otras a la precisión de la misma. Por ejemplo, las frecuencias de los modos fonónicos, el módulo de bulk, el volumen de equilibrio, las posiciones atómicas, los espectros Raman e infrarrojos, son obtenidos para sistemas pequeños con notable acuerdo experimental. Otras como el EFG dependiendo de ciertos factores también pueden obtenerse con buena precisión. Uno de estos factores, tal vez el más importante, es que el número atómico del ion en cuyo sitio es calculado el EFG no sea muy grande. Buenos acuerdos experimentales se han obtenido para Fe, Ni, Sn, Ba, La, etc.

En este trabajo se ha realizado el cálculo del EFG sobre la fase ortorrómbica (20 átomos) de SrHfO<sub>3</sub>, de manera de establecer una comparación con los resultados experimentales obtenidos por PAC, utilizando el programa FP-LAPW WIEN95.

Las constantes de celda y posiciones atómicas utilizadas fueron ~~(ver)~~:

$a=5.7889$  a.u    $b=8.1716$  a.u    $c=5.7772$  a.u.

Sr (0.0193, 0.25, -0.0057)

Hf (0, 0, 0.5)

O1 (0.2808, 0.0335, 0.7168)

O2 (0.4864, 0.25, 0.0659)

Se verificó que todos los parámetros internos del LAPW estuvieran bien convergidos. Los radios de Muffin-Tin seleccionados fueron 2.0 a.u. para el Sr, 1.78 a.u. para el Hf y 1.65 a.u. para los O. El parámetro de corte de ondas planas RKMAX fue fijado en 8, lo cual genera una matriz de diagonalización de rango 3500.

Para el volumen de celda dado, se verificó por cálculos de energía total que la fase ortorrómbica presenta menor energía que la cúbica.

Los valores experimentales obtenidos de los parámetros hiperfinos (capítulo VI) fueron:

muestra fabricada por LHPW:  $\omega_q = 15.9_1$  Mrad/s,  $\eta = 0.43_2$ ,  $\delta = 5.71_9\%$

muestra fabricada por sinterizado:  $\omega_q = 17.0_4$  Mrad/s,  $\eta = 0.56_4$ ,  $\delta = 16_2\%$

Los valores calculados fueron  $\omega_q = 38$  Mrad/s  $\eta = 0.92$

El valor obtenido para el EFG utilizando el FP-LAPW presenta un factor dos respecto de los valores experimentales. Esto resulta un hecho sorprendente porque cálculos de este parámetro realizados en muchas otras estructuras con átomos con número atómico menor dieron relativamente buen acuerdo (80-120%) con los resultados experimentales. Teniendo en cuenta el desacuerdo en  $\omega_q$ , la discrepancia en el parámetro de asimetría no resulta inesperado.

Para analizar este resultado, se comprobaron las posiciones atómicas dadas como entrada al programa haciendo optimización de estructura, liberando las posiciones atómicas de acuerdo al algoritmo del sub-programa MINI del Wien95 para mover los iones con una trayectoria de acuerdo a las fuerzas actuantes sobre los mismos. Al hacer esto, se observa que desplazamientos atómicos que son del orden del error experimental (0.0001 Å) producen para este compuesto una gran variación del EFG en el sitio B.

También pudo observarse que la mayor componente del EFG en el sitio B está generada por la asimetría en la ocupación de los orbitales de la banda p del Hf, en una cantidad del orden de  $10^{-4}$  electrones. Dado que esta diferencia de carga entre los orbitales p es extremadamente pequeña y se encuentra en el límite de precisión del método utilizado, vemos que el número atómico relativamente alto del Hf actúa como un “magnificador” de la asimetría de carga en el sitio B. Teniendo en cuenta que el EFG es proporcional a la integral del módulo de la función de onda sobre  $r^3$ , el pequeño pico de la función p en el entorno del origen, donde  $1/r^3$  es muy grande magnifican dicha asimetría de carga.

De este modo se concluye que estos dos hechos, a saber, que el desplazamiento de las posiciones atómicas una distancia del mismo orden que el error experimental, y que una asimetría de carga de  $0.0002e^-$ , pueden producir variaciones tan grandes en el EFG calculado, hacen que la sensibilidad del cálculo sea extremadamente alta para comparar propiamente con la experiencia. Ambos hechos están evidentemente relacionados con el efecto magnificador del Hf debido al nodo cercano al origen que presenta su orbital p. Este hecho también pone de manifiesto y justifica la sensibilidad ante las distintas transformaciones de las técnicas que utilizan iones pesados como sonda para la determinación del EFG de los compuestos.

## ***Agradecimientos***

En primer lugar deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mi director, Prof. Alberto López García, por su guía, apoyo incondicional y comprensión a lo largo de los cinco años en los que he trabajado a su lado. A él debo la formación recibida durante este período de mi carrera y las herramientas para enfrentar una nueva.

A los Doctores Ricardo Migoni, Jorge Martínez y Graciela Punte, por el esfuerzo que realizaron como jurados de esta tesis y las sugerencias y discusiones recibidas.

Al Dr. Osvaldo Rodríguez, por el apoyo y la generosidad brindados en los últimos años para el conocimiento de los nuevos métodos de cálculo computacionales.

Y por supuesto, a pesar de que no es sujeto de agradecimiento la amistad, deseo mencionar a los “doctores” Alejandro Ayala, Patricia de la Presa y Gabriel Fabricius, compañeros del camino, agradezco a la suerte haber compartido tanto tiempo con ellos.

Y hablando de suerte, QUE SUERTE!... la belleza de mi hija, *Sofía amada*.