

Interacciones hiperfinas en Ba_xSr_{1-x}HfO₃

R. E. ALONSO, C. HOROWITZ Y A. LÓPEZ GARCÍA

Programa TENAES, Dto. de Física, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina.

Con el fin de determinar el papel microscópico que juega el catión A en las perovskitas ABO_3 se estudia la interaccion hiperfina el sistema $Sr_{1-x}Ba_xHfO_3$ usando la espectroscopía Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) en función de la temperatura y la composición. Como resultado previo se muestra en este trabajo, el estudio de las composiciones x = 0.5 y 0.75. Las medidas PAC se realizaron en el intervalo de temperaturas que va desde 20 a 1000°C. Para x=0.50 y 0.75 se determinó una transición a una fase de mayor simetría a T≈400 y 200°C, respectivamente. Se propone que esta fase de mayor simetría es cúbica en ambas composiciones. Los resultados obtenidos son comparados con los compuestos puros SrHfO₃ y BaHfO₃.

Palabras Clave: Perovskitas, transiciones de fase, interacciones hiperfinas, defectos

Hyperfine interaction in Ba_xSr_{1-x}HfO₃

In order to determine the microscopic role of cation A in ABO₃ perovskites the hyperfine interaction in the Sr_{1-x}Ba_xHfO₃ system using Perturbed Angular Correlation spectroscopy (PAC) is studied. As a previous result the compositions x = 0.50 and 0.25 are shown. The PAC spectra were obtained in the temperature range from 20 to 1000°C. In both compounds a phase transition to higher symmetry structure was observed at T≈400 and 200°C, respectively. This structure is proposed to be cubic in both compositions. The results are compared with those obtained in SrHfO₃ and BaHfO₃.

Key words: Perovskites, phase transitions, hyperfine interactions, defects

1. INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores se ha presentado el estudio de la dependencia con la temperatura de los parámetros hiperfinos medidos con la espectroscopía Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC), en compuestos del tipo ABO_3 y $ABB'O_3$.(1-3) En la fase cúbica de estos materiales se han detectado perturbaciones que dan lugar a distintos tipos de campos hiperfinos: procesos de relajación de spin nuclear o interacción cuadripolar estática, asimétrica y desordenada. En recientes trabajos se ha explicado el origen de dichos campos como resultado de la presencia de vacantes de O y Pb en $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ y vacantes de oxígeno y la diferente covalencia de las uniones Ti-O y Hf-O en BaTi_{1-x}Hf_xO_3. Sin embargo no ha sido explicado todavía, el origen del proceso de relajación de spin nuclear en los compuestos ABO₃, donde los cationes A son Ca, Sr o Ba y los B son Ti o Hf.

Siguiendo con el estudio de defectos en estos materiales, se ha iniciado el estudio de la familia AA'BO₃ y se ha comenzado con el sistema (BaSr)HfO₃. Elegimos este sistema, porque como no es ferroeléctrico sólo contribuyen a la interacción cuadripolar aquellas cargas que no cumplen con las propiedades de simetría de la red cúbica.

En este trabajo se presenta por primera vez, el estudio de la interacción hiperfina en función de la temperatura de los compuestos $Sr_{1-x}Ba_xHfO_3$, para x=0.5 y 0.75, usando como sonda al ¹⁸¹Ta. De las presente mediciones se extrae el comportamiento del tensor gradiente de campo eléctrico en función de la composición y la temperatura. Este tensor da además información de la distribución de cargas en torno a la sonda.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los compuestos fueron preparados por el método de reacción en fase sólida a partir de SrCO3, BaCO3 y HfO2 de alta pureza en proporciones estequiométricas. Cada mezcla fue calcinada en crisoles de alúmina a 1100°C durante 48 h y con molidos intermedios. Parte de cada muestra fue caracterizada por rayos X, dando espectros que mostraban una estructura compleja diferente a la correspondiente a las perovskitas cúbicas y a los óxidos iniciales. Otra parte de cada muestra fue encapsulada en tubo de cuarzo e irradiada con neutrones térmicos durante 2 h a una temperatura de a 65°C. De esta manera a partir de la absorción de un neutrón térmico por el isótopo estable ¹⁸⁰Hf (con una abundancia del 35%) se produce el estado excitado de 5960 Kev del ¹⁸¹Hf. Éste decae inmediatamente al estado fundamental por emisión gamma. La vida media de este estado es de 42.5 d y alimenta la cascada 133-482kev del ¹⁸¹Ta, la sonda PAC.

3. ESPECTROSCOPÍA PAC

Para realizar el estudio hiperfino se utilizó un espectrómetro PAC compuesto por dos detectores de CsF con una resolución temporal de 0.7ns. En el espectrómetro fue colcado un horno que alcanza 1200°C con una estabilidad de 1°C. Cada medida PAC fue adquirida durante 2 dias y consiste en la acumulación de coincidencias de los rayos de 133 con 482 keV que forman ángulos de 90° y 180° (C(90°,t) y C(180°,t)). A partir de dichas coincidencias se calculó el cociente

$$R(t) = 2 \left[C(180,t) - C(90,t) \right] / \left[C(180,t) + 2C(90,t) \right] = A_{22} G_{22}(t),$$
[1]

donde A_{22} es la anisotropía a tiempo cero y $G_{22}(t)$ la curva de precesión de spin. Para fuente policristalina se tiene

$$G22(t) = \Sigma \sigma_{2n} \cos(\omega_n t) \exp(-\delta \omega_n t), \qquad [2]$$

donde los coeficientes σ_{2n} dependen de η , las frecuencias ω_n depende η y ω_Q y el coeficiente δ es el ancho de línea. Este parámetro describe el desorden en torno a la sonda. La frecuencia $\omega_Q = eQV_{ZZ}/4I(2I-1)$ \hbar donde Q es momento cuadripolar nuclear y V_{ZZ} es la mayor componente del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE).

El parámetro $\eta = [V_{XX} - V_{YY}]/V_{ZZ}$ mide la asimetría de dicho tensor, cuya traza es nula. Mediante un programa no lineal se ajusta la función de precesión de spin a los datos experimentales y resultan de este proceso los parámetros hiperfinos ω_Q , $\eta y \delta$.

En la figura 1 se muestra la curva de precesión de spin en función del tiempo de vida del estado intermedio, medida en la muestra $Sr_{0.5}Ba_{0.5}HfO_3$ (5050) a temperatura ambiente (TA). La curva continua es la función ajustada usando la ecuación 2. El campo hiperfino que perturba la sonda es el gradiente de campo eléctrico desordenado producido por una distribución desordenada de cargas en torna a la sonda.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 y 3 se muestran los parámetros hiperfinos ajustados en función de la temperatura para la concentración 5050 y para $Sr_{0.25}Ba_{0.75}HfO_3$ (2575).

A temperatura ambiente los parámetros hiperfinos para el compuesto 5050 son: ω_Q =19.1₄ Mrad/ σ , h=0.45₃ y δ =29₄%. Al aumentar la temperatura, ω_Q y η varían notablemente mientras que δ disminuye suavemente, alcanzando el valor δ =20₃% a 1000°C.

Tanto la dependencia de ω_Q como de η con la temperatura muestran discontinuidades a $T_{C1} \approx 400^{\circ}$ C. Por encima de esta temperatura ω_Q es prácticamente constante y η salta a un valor mayor. Este cambio en ω_Q y η se asocia a una transición de fase



Figura 1. La curva de precesión de spin en función del tiempo medida a temperatura ambiente. La línea llena representa el ajuste por cuadrados mínimos no lineal de la función dada por la ecuación 2 a los puntos experimentales.



Figura 2. Los parámetros hiperfinos en función de la temperatura para la composición 5050.



Figura 3.Los parámetros hiperfinos en función de la temperatura para la composición 2575

estructural donde el desorden no varía substancialmente con la temperatura.

Para la composición 2575 los parámetros hiperfinos ajustados a temperatura ambiente son $\omega_Q=10.3_4$ Mrad/s, $\eta=0.59_5$ y $\delta=43_3\%$. En este compuesto el parámetro de asimetría disminuye muy lentamente con la temperatura al valor $\eta=0.48_4$ a T = 900°C. En cambio tanto el comportamiento de ω_Q y δ muestran discontinuidades en torno a la misma temperatura T_{C2} ≈200°C.

La frecuencia cuadripolar muestra un comportamiento con la temperatura muy similar a la obtenida para compuesto 5050. Entre TA y ~200°C disminuye linealmente, como normalmente ocurre, debido a la dilatación de la red y a la dependencia r⁻³ de las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico. Por encima de T_{C2}, es constante.

El ancho de línea muestra un comportamiento con la temperatura también poco común en este tipo de compuestos. En general δ es constante con la temperatura y se observa un aumento del mismo, en las temperaturas próximas a T_C o un aumento continuo como se observo en SrHfO₃.(2) En cambio en la fase de más baja simetría del compuesto 2575, δ disminuye con la temperatura desde el valor 0.43₃ a °0.10 y permanece constante alrededor de este valor en la fase de más alta temperatura.

Si comparamos los parámetros hiperfinos de los compuestos 2575 y 5050 a TA con los correspondientes del SrHfO₃ (ω_Q =18.0₃ Mrad/s, η =0.55₃ y δ =15₄%) también medidos a TA, se ve que el cambio más destacable es el del parámetro δ que aumenta fuertemente con la concentración de Hf. La frecuencia cuadripolar del 5050 es similar a la correspondiente del SrHfO₃ y se hace la mitad para el compuesto 2575.En cambio el parámetro de asimetría cambia poco.

En la fase cúbica de la familia $BaT_{1-x}Hf_xO_3$ se midió por PAC una baja interacción cuadripolar desordenada.(3) En las fases cúbicas de los óxidos puros $BaTiO_3$ y $BaHfO_3$ fueron detectadas por PAC un proceso de relajación nuclear. Tanto en $SrHfO_3$ por encima de 650°C como en $BaHfO_3$ por encima de 77K son cúbicos y también la perturbación era producida por un proceso de relajación nuclear.² Entonces es muy probable que las fases de alta temperatura de los compuestos 5050 y 2575 cuya interacción hiperfina está producida por un gradiente de campo eléctrico axialmente asimétrico y desordenado, sean también cúbicas.

Los parámetros hiperfinos en la fase de alta temperatura de ambos compuestos muestran como efecto más destacable la reducción del ancho de línea con el aumento de la concentración de Hf.

5. CONCLUSIONES

Los primeros resultados obtenidos en el estudio del sistema $Sr_{1-x}Ba_xHfO_3$ muestra a la vez algunas similitudes y algunas diferencias, al comparárselo con los resultados obtenidos en la familia $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$. Lo más destacable esta en el comportamiento del ancho de línea con la concentración. Ello hace imprescindible que se estudie con mas detalle las regiones ricas en Sr y ricas en Ba. Cuando se termine este estudio sistemático se utilizará el modelo de cargas puntuales para dar una posible explicación del comportamiento de los parámetros hiperfinos en la fase de alta simetría.

AGRADECINIENTOS

Este trabajo se realiza con aportes de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Buenos Aires (CICPBA) de Argentina.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 . R.E. Alonso, A. López-García, A.Ayala and P. de la Presa, "Temperature dependence of the nuclear quadrupole interaction at Zr-Ti sites in $PbZr_xTi_{1,x}O_3$ in the rhombohedral and cubic phases" J. Phys. Condens. Matter **10**2139-2153. (1998)
- 2 . P. de la Presa and A. López-García, "Pac investigation of AHfO3 with A= Ca, Sr and Ba" J. Krean Phys. Soc. **32**, S682-S683.(1998)
- A. López-García, R.E Alonso, A.P. Ayala and P. de la Presa, "Hyperfine interactions in cubic perovskites" Hyperfine Interactions, en prensa.