

INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA

EM (Pb-Ba)ZrO<sub>3</sub>

*Tese de Mestrado*

HENRIQUE SAITOVITCH

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

1973

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Joachim Bernd Fechner que acompanhou intimamente a elaboração deste trabalho, orientando-o sempre com oportunidade e crítica construtiva.

Ao Professor Alfredo Marques de Oliveira por seu estímulo na realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas (C.N.Pq.) e a Comissão Nacional de Energia Nuclear (C.N.E.N.) pelo financiamento de equipamentos utilizados nas medidas.

Ao Professor Augusto Baptista pelas análises de Raios-X dos compostos utilizados neste trabalho.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, por ter-me acolhido em seu ambiente de pesquisa; a Divisão de Computador pela utilização da máquina; a Divisão de Eletrônica pela assistência técnica aos aparelhos de medida; a Oficina Mecânica pela construção de diversos equipamentos; a Divisão de Publicações pela impressão desta tese.

Finalmente, a Sra. Isis Glória Garagnani Gomes pelo seu empenho e dedicação na datilografia desta tese.

## RESUMO

Foi investigada a interação quadrupolar eletro-  
tática (IQE) nas amostras policristalinas do zirconato de chum-  
bo ( $\text{PbZrO}_3$ ), a temperatura de  $22^\circ\text{C}$ , e do zirconato de chumbo  
e bário [ $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ ], no intervalo de temperaturas  
 $22^\circ\text{C}$  -  $240^\circ\text{C}$  -  $22^\circ\text{C}$ , pelas correlações angulares diferen-  
ciais perturbadas. Para a aplicação desta técnica, as amos-  
tras foram dopadas com pequenas quantidades de  $\text{Hf}^{181}$ . De acor-  
do com estudos da sua estrutura cristalina, o zirconato de chum-  
bo e bário apresenta transições de fase a  $175^\circ\text{C}$  (antiferroelē-  
trica + ferroelétrica) e a  $205^\circ\text{C}$  (ferroelétrica + paraelétrica-  
ca); apresenta também um ciclo de histerese com cerca de  $20^\circ\text{C}$   
de largura junto a primeira transição de fase. Constatamos  
neste trabalho que o gradiente de campo elétrico (GCE) apresen-  
ta uma forte descontinuidade a  $\sim 170^\circ\text{C}$ , o que corresponderia a  
primeira transição de fase, e uma descontinuidade menor a  
 $\sim 200^\circ\text{C}$ , o que corresponderia a segunda transição de fase. Na  
fase cúbica, observa-se um GCE permanente e que é provavelmen-  
te devido a imperfeições na rede do material. Os GCE e coefi-  
ciente de assimetria do GCE medidos foram comparados com os re-  
sultados de um cálculo utilizando um modelo de ponto-carga. Pa-  
ra a variação dos parâmetros de rede no zirconato de chumbo e  
bário, estabelecemos um critério de deslocamentos baseados nos  
deslocamentos atômicos que ocorrem no zirconato de chumbo.

## INDICE GERAL

	Página
Introdução .....	1
Capítulo I - Teoria da Perturbação da Correlação Angular $\gamma$ - $\gamma$ por Interação Quadripolar Eletrostática .....	4
I.1 - Fator de Perturbação .....	4
I.2 - Forma Explícita do Fator de Perturbação na Interação Quadripolar em Amostras Policristalinas .....	7
I.3 - O Operador Quadripolar .....	10
I.4 - Um Caso Especial: Spin do Nível Intermediário da Cascata $I=5/2$ .....	14
I.5 - Forma do Fator de Perturbação .....	17
Capítulo II- Fenômenos Ferroelétricos e Antiferroelétricos .....	18
II.1 - Estado Ferroelétrico .....	18
II.2 - Mecanismos de Polarização em Ferroelétrica .....	19
II.3 - Estado Antiferroelétrico .....	24
II.4 - Estrutura Cristalina do Zirconato de Chumbo .....	25
II.5 - Estrutura Binária de uma Mistura de Fases .....	31
II.6 - Existência do GCE .....	33

Capítulo III - Procedimento Experimental .....	33
III.1 - Medida de GCE Via Núcleos Radioativos.	33
III.2 - Propriedades Físicas do Hf <sup>181</sup> .....	34
III.3 - Arranjo Experimental .....	36
III.4 - Tratamento de Dados .....	38
III.5 - Distribuição de Frequencias e Resolu- ção Temporal .....	41
Capítulo IV - Resultados Experimentais .....	50
IV.1 - Preparação do Composto-Fonte PbZr(Hf*)O <sub>3</sub>	50
IV.2 - Resultados Experimentais do PbZrO <sub>3</sub> ....	52
IV.3 - Preparação do Composto-Fonte (Pb <sub>0,925</sub> -Ba <sub>0,075</sub> )Zr(Hf*)O <sub>3</sub> .....	53
IV.4 - Resultados Experimentais do (Pb <sub>0,925</sub> -Ba <sub>0,075</sub> )ZrO <sub>3</sub> .....	57
Capítulo V - Discussão sobre os Resultados Experi- mentais .....	57
V.1 - Comentários sobre Resultados Conheci- dos .....	63
V.2 - Resultados Experimentais .....	64
Capítulo VI - GCE em Cristais Usando um Modelo de Pon- to-Carga .....	66
VI.1 - Cálculo do GCE Usando um Modelo de Pon- to-Carga .....	69
VI.2 - Procedimento de Soma .....	71

VI.3 - Soma sobre Cargas .....	72
VI.4 - Unidades de Medida e Carga .....	72
VI.5 - Célula Unitária do PbZrO .....	73
VI.6 - Cálculo do GCE na Mistura $(Pb_x-Ba_{1,0-x})ZrO_3$ .....	76
VI.7 - Cálculo do GCE no $PbZrO_3$ .....	79
VI.8 - Critérios para Deslocamento de Ions no $(Pb_x-Ba_{1,0-x})ZrO_3$ .....	82
VI.9 - Critérios para a Expansão Térmica dos Pa rametros de rede da Mistura $(Pb_{0,925}-Ba_{0,075})ZrO_3$ .....	88
VI.10- Discussão sobre os Resultados dos Cálcu los do GCE em Função da Temperatura ....	89
Referencias .....	92

## INDICE DE FIGURAS

		Página
Fig. (1)	- Coordenadas Angulares das Direções de Propagação $k_1^z$ e $k_2^z$ .....	6
Fig. (2)	- Frequencias de Interação em Função do Parametro de Assimetria do GCE.	16
Fig. (3)	- Fator de Perturbação Diferencial para Diversos Valores de $\eta$ .....	16
Figs. (4-A,B)	- Variação da Energia Livre com a Polarização, em Transições de 1ª e 2ª Ordem .....	23
Fig. (5)	- Estrutura Cubica $ABO_3$ do Tipo Perovskita .....	26
Fig. (6)	- Estrutura Cubica do Tipo Perovskita, do Tipo $ABO_3$ , Considerada como sucessão Tridimensional de Octaedros $BO_6$ .....	26
Fig. (7)	- Variação com a Temperatura dos Parametros de Rede do $PbZrO_3$ em Relação a Célula Cubica Simples da Perovskita .....	29
Fig. (8)	- Estrutura Antiferroelétrica do $PbZrO_3$ .....	29
Fig. (9-A)	- Projeção Esquemática da Estrutura do $PbZrO_3$ sobre o Plano (001), a Temperatura Ambiente .....	30
Figs. (9-B,C,D)	- Vistas Esquematicas da Rede de Octaedros $ZrO_6$ Vistas ao Longo de Diferentes Direções .....	30
Fig. (10)	- Diagrama de Fase da Mistura $(Pb-Ba)ZrO_3$ .....	32

		Página
Fig. (11)	- Esquema de Decaimento do $Ta^{181}$ ...	35
Fig. (12-A)	- Curva Prompt Medida com $Na^{22}$ nas Energias 133KeV - 482KeV da Cascata do $Ta^{181}$ .....	37
Fig. (12-B)	- Medida de Meia-Vida do Nivel de 482 KeV do $Ta^{181}$ .....	37
Figs. (13-A,B)	- Arranjo Experimental com Sistema de Aquecimento .....	39
Figs. (14-A,...,N)	- Correlações Angulares Perturbadas do $Ta^{181}$ em $PbZrO_3$ e $(Pb_{0,925} - Ba_{0,075})ZrO_3$ em Diferentes temperaturas .....	43...49
Fig. (15-A)	- Espectro de Raios-X Padrão de $PbZrO_3$ .....	51
Fig. (15-B)	- Espectro de Raios-X de $PbZrO_3$ Preparado para este Trabalho .....	51
Fig. (16)	- Espectro de Raios-X da Mistura $(Pb_{0,925} - Ba_{0,075})ZrO_3$ com Impureza de $ZrO_2$ .....	55
Fig. (17)	- Espectro de Raios-X da Mistura de $(Pb_{0,925} - Ba_{0,075})ZrO_3$ usada neste trabalho .....	56
Fig. (18-A)	- Variação do GCE com a Temperatura.	58
Fig. (18-B)	- Variação da Frequencia de Interação Quadrupolar com a Temperatura.	59
Fig. (18-C)	- Variação de $\eta$ com a Temperatura ..	50
Fig. (18-D)	- Variação da Distribuição de Frequencias com a Temperatura .....	60
Fig. (19)	- Ciclo de Histerese do $(Pb_{0,925} - Ba_{0,075})ZrO_3$ .....	61
Fig. (20)	- Espectro de Raios-X da Mistura $(Pb-Ba)ZrO_3$ após o Ciclo de Medidas .....	67



		<u>Página</u>
Fig. (21)	- Celula Unitaria do $PbZrO_3$ .....	74
Fig. (22)	- Curva de Gauss para Numeros Aleato <u>r</u> rios .....	77
Fig. (23)	- Variação de $\eta$ com Variação de %Ba.	81
Fig. (24)	- Deslocamentos de Ions nos $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$ .....	81
Fig. (25)	- Variação do GCE com %Ba .....	91
Fig. (26)	- Variações do GCE e $\eta$ com a Tempera <u>r</u> tura .....	91

## INDICE DE TABELAS

	Página
Tabela II.1 - Coordenadas Atômicas do $\text{PbZrO}_3$ .....	28
Tabela IV.1 - Medidas de Interação Quadrupolar Eletrostática no $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ .....	62
Tabela VI.1 - Posições dos Átomos na Celula Unitaria do $\text{PbZrO}_3$ .....	75
Tabela VI.2 - Limites Correspondentes as Percentagens na C.Gauss .....	77
Tabela VI.3 - Deslocamento dos Ions de Suas Posições na Mistura $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ .....	83
Tabela VI.4 - Resultados para as Componentes do GCE em Função da %Ba - Conceito I .....	85
Tabela VI.5 - Resultados para as Componentes do GCE em Função da %Ba - Conceito II .....	86
Tabela VI.6 - Resultados para o GCE em Função da Temperatura .....	90

## INTRODUÇÃO

A probabilidade de emissão de uma partícula ou quantum de radiação em uma determinada direção por um núcleo radioativo depende, geralmente, do ângulo formado pelo eixo do "spin" nuclear e a direção da emissão da radiação. Sob circunstâncias normais toda a radiação proveniente de um material radioativo é isotrópica, pois os núcleos estão orientados aleatoriamente no espaço.

Um espectro anisotrópico de radiação de um conjunto de núcleos pode ser observado somente se os citados núcleos não estão orientados aleatoriamente. Para tanto, seleciona-se aqueles núcleos cujos "spins" estão alinhados segundo uma direção preferencial, o que pode ser obtido se o núcleo decai através da emissão sucessiva de duas radiações,  $R_1$  e  $R_2$ . A observação da radiação  $R_1$  em uma direção fixada  $K_1$  seleciona um conjunto de núcleos que têm uma distribuição não isotrópica de orientação de "spin". A próxima radiação que compõe a cascata,  $R_2$ , já não será isotrópica com relação a  $K_1$ .

Contando com um sistema de "spins" nucleares alinhados segundo uma direção, a probabilidade de que um núcleo decaia emitindo duas radiações,  $R_1$  e  $R_2$  com direções de emissão formando um ângulo teta ( $\theta$ ) entre si, é descrita pela função *Correlação Angular ou Distribuição Angular*,  $W(\theta)$ . As

duas radiações em questão pertencem a uma cascata nuclear com "spins"  $I_i - I - I_f$ .

No caso em que as radiações envolvidas são raios gama, a função correlação angular recebe o nome de função correlação angular gama-gama; finalmente quando a radiação não é polarizada, a função fica mais especificada como função correlação angular direcional gama-gama.

A correlação angular de uma cascata  $I_i - I - I_f$  será, em geral, alterada na medida em que o núcleo, em seu nível intermediário  $I$ , esteja sujeito a torques devido a uma interação do momento de dipolo magnético nuclear,  $\vec{\mu}$ , com um campo magnético extra-nuclear,  $\vec{B}$  ( $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ), ou a uma interação do tensor quadrupolo elétrico,  $Q^{(2)}$ , com um gradiente de campo elétrico extra-nuclear,  $V^{(2)}$  [ $(eqV_{zz})^2$ ], por exemplo. Na representação semi-clássica estas interações podem ser pensadas como uma precessão do núcleo em tórno do eixo que representa a direção da perturbação externa. A mudança de orientação nuclear resulta em uma alteração da correlação angular. Em linguagem quântica, se o eixo de quantização foi escolhido para coincidir com a direção da primeira radiação, as interações causam transições entre os sub-níveis magnéticos  $m$ . A segunda radiação é emitida de um nível com uma distribuição de população alterada, e esta mudança é responsável pela atenuação da correlação.

As interações do núcleo com o ambiente que o envolve podem ser, do ponto de vista temporal, estáticos e dependentes do tempo. Para as perturbações estáticas a magnitude da perturbação pode ser descrita por uma frequência de precessão  $\omega$ ; no caso magnético,  $\omega$  é igual a frequência de Larmor ou seja, é proporcional a  $\vec{\mu}$  e  $\vec{B}$ ; no caso de interação quadripolar elétrica,  $\omega$  é proporcional ao tensor quadripolar elétrico  $Q^{(2)}$  e ao gradiente de campo elétrico  $V^{(2)}$ . Perturbações dependentes do tempo podem ser caracterizadas pelo inverso de uma constante de tempo,  $\lambda$ : os sub-níveis  $m$  tendem a uma população uniforme de uma maneira exponencial; e o  $\lambda$ , que será uma função de  $\vec{\mu}$ ,  $\vec{B}$ ,  $V_{zz}$ ,  $Q$ , corresponde a uma constante de relaxação.

A teoria das correlações angulares não perturbadas e com perturbações extra-nucleares foi desenvolvida, nos últimos vinte anos, a um grande grau de completicidade<sup>(1-12)</sup>.

Como uma aplicação das correlações angulares, foram investigadas um composto antiferroelétrico pertencente à família da perovskita,  $PbZrO_3$ , e uma mistura binária de compostos antiferroelétricos que, nas proporções aqui utilizadas e dentro do intervalo de temperatura em que realizamos o estudo, apresenta características ferroelétricas; a mistura em questão é:  $(Pb_{0,925}-Ba_{0,75})ZrO_3$ . O  $BaZrO_3$  também pertence a família da perovskita. Uma característica comum que ocorre aos compostos desta família é a de que os ions sofrem deslocamento consi

deráveis de suas posições cúbicas dando assim origem, com muita probabilidade, a gradientes de campo elétrico (GCE) nas posições destes ions. Os resultados dos GCE medidos foram comparados com aqueles calculados usando um modelo de ponto-carga.

### I. Teoria da perturbação da correlação angular gama-gama por interação quadripolar eletrostática.

Esta teoria está completamente desenvolvida nas referencias<sup>(1-12)</sup>. O que segue é um apanhado geral que serviu mais de imediato para o desenvolvimento deste trabalho.

#### I.1. Fator de perturbação

Dada uma cascata correspondente a um decaimento nuclear a expressão da função correlação angular direcional gama-gama perturbada, dependente do tempo, é dada por:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ N_1 N_2}} A_{k_1} (1) A_{k_2} (2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} (t) \frac{1}{\sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)}} \cdot \\ \cdot y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1 \phi_1) y_{k_2}^{N_2}(\theta_2 \phi_2) \quad (1.1)$$

onde  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  representam as direções de propagação das radia-

ções  $R_1$  e  $R_2$ .

Os harmônicos esféricos  $Y_k^N(\theta, \phi)$  são aqueles correspondentes aos ângulos que as direções das radiações fazem com os eixos de um sistema de coordenadas (fig. 1).

A função correlação angular (1.1) pode ser separada em uma parte puramente temporal, representada pelo fator de perturbação  $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ , e uma parte puramente direcional representada pelos harmônicos esféricos multiplicados pelos coeficientes  $A_k^s$  da correlação angular gama-gama não perturbada.

A forma explícita do fator de perturbação é:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{\substack{m_a m_b \\ m_a' m_b'}} (-1)^{2I+m_a+m_b} \sqrt{(2k_1+1)(2k_2+1)} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' - m_a & N_1 & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' - m_b & N_2 & \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \quad (1.2)$$

com  $|m_a\rangle$ ,  $|m_a'\rangle$  sendo os estados finais após a emissão da primeira radiação;

$|m_b\rangle$ ,  $|m_b'\rangle$  sendo os estados iniciais antes da emissão da segunda radiação;

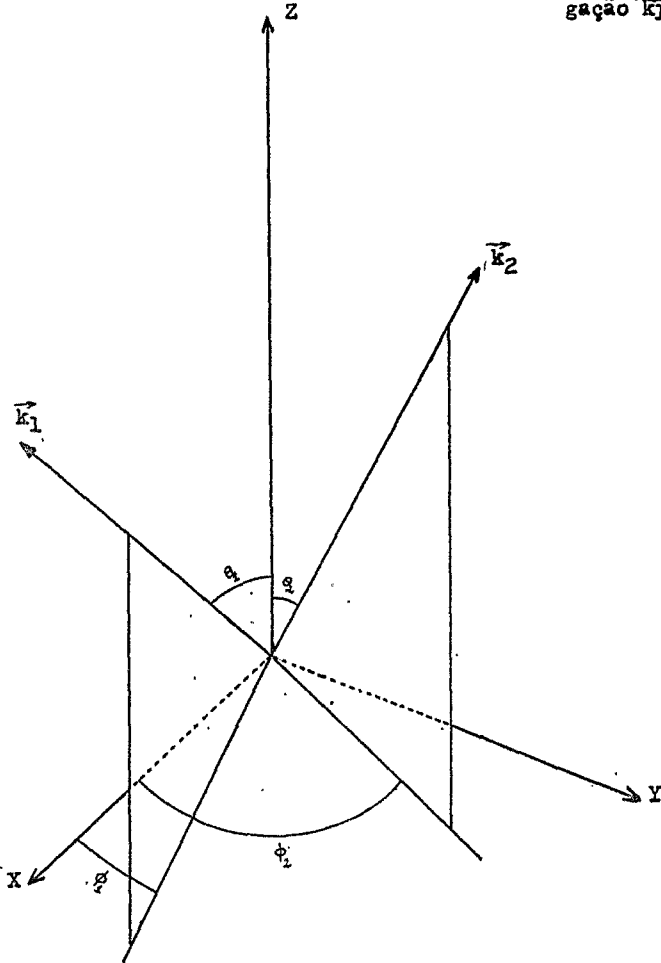
$$N_1 = m_a - m_a'; \quad N_2 = m_b - m_b'$$

$I$  sendo o "spin" do nível intermediário da cascata

os  $k_s^s$  obedecem as regras de seleção:

$$0 \leq k_1 \leq |L_1 + L_1'|, \quad 0 \leq k_2 \leq |L_2 + L_2'| \quad \text{onde os } L_s \text{ são as ordens de polariz}$$

Fig. (1) - coordenadas angulares das direções de propagação  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$





dade das radiações envolvidas na cascata:

$$\left. \begin{array}{l} k_1 \\ k_2 \end{array} \right\} \ll 2I$$

$\Lambda(t)$  é o operador evolução temporal para os subníveis  $m$  entre os tempos  $(0, t)$ .

Os estados  $|m\rangle$  formam um conjunto completo e o vetor estado  $\Lambda(t)|m_a\rangle$  pode ser expresso como:

$$|m\rangle = \Lambda(t)|m_a\rangle = \sum_{m_b} |m_b\rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \quad (1.3)$$

Onde os coeficientes da expansão são os elementos de matriz do operador evolução temporal,  $\Lambda(t)$ , na representação  $m$ .

Considerando  $K(t)$  o operador hamiltoniano da interação do núcleo com os campos multipolares,  $\Lambda(t)$  obedece a lei de Schrödinger:

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} K(t) \Lambda(t) \quad (1.4)$$

Quando  $K(t)=K$  (interação estática), a solução da eq. (1.4) é simplesmente:

$$\Lambda(t) = e^{-(i/\hbar)Kt} \quad (1.5)$$

I.2. Forma explícita do fator de perturbação na interação qua

dipolar em amostras policristalinas.

Uma amostra policristalina compõem-se de microcristais aleatoriamente orientados, ou seja, cada um possuindo seu próprio eixo de simetria,  $\vec{Z}^i$ . Geralmente, a direção do GCE cristalino não coincide com o eixo de simetria do microcristal, ou seja, o GCE não é axialmente simétrico. Então o operador hamiltoniano  $K(\vec{Z}^i)$ , que descreve a interação de cada microcristal dentro de seu próprio sistema de coordenadas  $\vec{Z}^i$ , não é diagonal. Para diagonalizá-lo, usamos uma matriz unitária  $U$ . Além disso, queremos o resultado da interação no sistema de coordenadas do laboratório; para conseguí-lo, temos de aplicar uma rotação no sistema  $\vec{Z}^i$ , que o traga ao sistema  $\vec{Z}$ , do laboratório; para tanto, aplicamos as matrizes  $D(\vec{Z}^i + \vec{Z})$ , de rotação:

$$|m\rangle = \sum_{\mu} D_{\mu m}^{(I)}(\vec{Z}^i + \vec{Z}) |\mu\rangle \quad (1.6)$$

então:

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \sum_{\mu_a \mu_b} D_{\mu_b m_b}^{(I)} \langle \mu_b | e^{-(i/h)K(\vec{Z}^i)t} | \mu_a \rangle D_{\mu_a m_a}^{(I)} \quad (1.7)$$

Suponhamos que temos uma simetria não axial, onde  $K(\vec{Z}^i)$  não é diagonal; para diagonalizá-lo, usamos uma transformação unitária:

$$U e^{-(i/h)K(\vec{Z}^i)t} U^\dagger = e^{-(i/h)Et} \quad (1.8)$$

onde  $E$  é diagonal.

Consideremos  $|n\rangle$  um conjunto de autovalores da representação em que  $K(\vec{Z}^{\dagger})$  é diagonal. Projetando sobre este novo espaço, teremos:

$$\langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle = \sum_{\substack{\mu_a, \mu_b \\ n.}} D_{\mu_b m_b}^{(I)\dagger} \langle \mu_b | n \rangle \langle n | e^{-(i/h)Rt} | n \rangle \langle n | \mu_a \rangle D_{\mu_a m_a}^{(I)} \quad (1.9)$$

onde

$$\langle n | e^{-(i/h)Et} | n \rangle = e^{-(i/h)E_n t}$$

Comparando as equações (1.9) com (1.8), vemos que  $\langle \mu_b | \mu \rangle$  e  $\langle n | \mu_a \rangle$  são os elementos da matriz unitária  $U$  que diagonaliza  $K(\vec{Z}^{\dagger})$ .

Levando a equação (1.9) na equação (1.2) do fator de perturbação, usando as relações de contração para as matrizes de rotação  $D(\vec{Z}^{\dagger} + \vec{Z})$ , integrando sobre todas as direções de  $\vec{Z}$ , chegamos a uma expressão final do fator de perturbação:

$$G_{kk}^{PP}(t) = \sum_{\mu_a \mu_b} (-1)^{2I + \mu_a + \mu_b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ \mu_a' - \mu_a & \mu_b & P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ \mu_b' - \mu_b & P \end{pmatrix} \sum_{nn'} e^{-i/h(E_n - E_{n'})t} \langle n | \mu_b \rangle \langle n | \mu_a \rangle \langle n' | \mu_b' \rangle \langle n' | \mu_a' \rangle \quad (1.10)$$

Levando a eq. (1.10) na expressão de correlação angular (1.1), aplicando o teorema da adição dos harmônicos esféricos, chegamos à expressão final para a correlação angular direcional gama-gama perturbada:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_k(1) A_k(2) G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (1.11)$$

onde  $\cos \theta = \cos \theta_2 \cdot \cos \theta_1 + \sin \theta_2 \cdot \sin \theta_1 \cdot \cos(\phi_2 - \phi_1)$ , com os ângulos  $(\theta_1, \phi_1)$ ,  $(\theta_2, \phi_2)$  sendo aqueles da fig.(1);  $P_k(\cos \theta)$  é o polinômio de Legendre correspondente ao ângulo  $\theta$ .

$A_k(1)$ ,  $A_k(2)$  são coeficientes da correlação angular não perturbada.

### I.3. O operador quadripolar.

O operador hamiltoniano para a interação quadripolar eletrostática é:

$$K_Q = \frac{4\pi}{5} T^{(2)} V^{(2)} = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=0}^{\pm 2} (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad (1.12)$$

onde  $T^{(2)}$  é o operador tensorial de momento de quadripolo elétrico do núcleo;

$V^{(2)}$  é o operador tensorial de gradiente de campo elétrico. Os elementos de matriz do operador quadripolar são:

$$\langle \text{Im} | K_Q | \text{Im}' \rangle = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=0}^{\pm 2} (-1)^q \langle \text{Im} | T_q^{(2)} | \text{Im}' \rangle V_{-q}^{(2)} \quad (1.13)$$

Usando o teorema de Wigner-Eckart, a eq. (1.13)

fica:

$$\langle \text{Im} | K_Q | \text{Im}' \rangle = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=0}^{\pm 2} (-1)^{I-m'+q} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \cdot \langle I || T^{(2)} || I \rangle \quad (1.14)$$

Usando a propriedade dos símbolos (3-j) de que ele se anula a não ser que:  $-m+q = -m'$ , resulta:

$$\langle \text{Im} | K_Q | \text{Im}' \rangle = K_{mm'} = \frac{4\pi}{5} (-1)^{I-m'} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \cdot \langle I || T^{(2)} || I \rangle \quad (1.15)$$

Definindo o momento de quadripolo elétrico como:

$$eQ = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle II | T_0^{(2)} | II \rangle = 4 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || T^{(2)} || I \rangle \quad (1.16)$$

Da eq. (1.16) podemos obter o elemento de matriz reduzida que, levado a eq. (1.14), a transforma como:

$$\langle \text{Im} | K_Q | \text{Im}' \rangle = K_{mm'} = \sqrt{\frac{\pi}{5}} (-1)^{I-m'} \cdot eQ V_{-q}^{(2)} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

Atribuindo a  $q$  os valores 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$  e aos símbo

los (3-j) os seus valores correspondentes (ref. 31), temos os elementos de matriz do hamiltoniano da interação:

$$K_{m,m} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \sqrt{\frac{\pi}{5}} [3m^2 - I(I+1)] V_0^{(2)}$$

$$K_{m,m\pm 1} = \mp \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} (2m\pm 1) \sqrt{(I\mp m)(I\pm m+1)} V_{\pm 1}^{(2)}$$

$$K_{m,m\pm 2} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sqrt{(I\mp m-1)(I\mp m)(I\pm m+1)(I\pm m+2)} V_{\pm 2}^{(2)}$$

As componentes esféricas do GCE, no sistema de referencia interno dos microcristais,  $Z'$ , são expressos como:

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{Z'Z'}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{Z'Z'} \quad (1.18)$$

onde o parametro de assimetria do GCE,  $\eta$ , é definido:

$$\eta = - \frac{V_{X'X'} - V_{Y'Y'}}{V_{Z'Z'}} \quad (1.19)$$

É conveniente escolher um sistema referencial de tal forma que:  $|V_{X'X'}| \leq |V_{Y'Y'}| \leq |V_{Z'Z'}|$ , o que restringe o

valor do parâmetro de assimetria:  $0 \leq \eta \leq 1$ , por causa da equação de Poisson:

$$\nabla_{x'} x' + \nabla_{y'} y' + \nabla_{z'} z' = 0 \quad (1.20)$$

Para obter as componentes do tensor esférico GCE no sistema referencial do laboratório, onde  $\vec{z}$  é o eixo de quantização, fazemos uma transformação usando as matrizes de rotação  $D(\vec{z}' \rightarrow \vec{z})$ :

$$V_q^{(2)} = \sum_{\mu} V_{\mu}^{(2)} D_{\mu q}^{(2)}(\vec{z}' \rightarrow \vec{z}) \quad (1.21)$$

Substituindo em (1.17) os componentes esféricos do tensor GCE por suas correspondentes componentes cartesianas no sistema interno,  $\vec{z}'$ , dados na equação (1.18), e definindo uma frequência elementar de quadripolo elétrico como:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{z'z'}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (1.22)$$

teremos o conjunto de equações:

$$K_{m,m} = \hbar\omega_Q [3m^2 - I(I+1)]$$

$$K_{m,m\pm 1} = 0$$

$$K_{m,m\pm 2} = \frac{1}{2} \hbar\omega_Q \eta \sqrt{(I\pm m-1)(I\pm m)(I\pm m+1)(I\pm m+2)} \quad (1.23)$$

O conjunto de equações (1.23) dá os elementos de matriz do operador de interação de quadripolo elétrico no

sistema referencial do GCE. Para  $\eta=0$  (simetria axial), a matriz da interação é diagonal; para  $\eta \neq 0$ , ela deve ser diagonalizada, e os autovalores da interação  $K$  obtidos desta diagonalização.

I.4. Um caso especial: "spin" do nível intermediário da casca é  $I=5/2$ .

Este caso foi tratado por Matthias et al.<sup>(7,13)</sup>.

Para  $\eta=0$ , usando o conjunto de equações (1.23) podemos obter diretamente os autovalores do operador quadripolar:

$$E_{1,2} = 10\hbar\omega_Q \quad (m=\pm 5/2)$$

$$E_{3,4} = -2\hbar\omega_Q \quad (m=\pm 3/2)$$

$$E_{5,6} = -8\hbar\omega_Q \quad (m=\pm 1/2) \quad (1.24)$$

Cada autovalor de energia é duplamente degenerado. Esta degenerescência é característica da interação eletrostática pura; também para o caso em que  $\eta \neq 0$ , cada autovalor de energia é duplamente degenerado. Esta degenerescência, chamada degenerescência de Kramers, estabelece que se o número de férmions em um sistema é ímpar, ou seja, se o spin total do sistema tem um valor semi-inteiro, o grau de degenerescência dos níveis de energia do sistema em um campo elétrico arbitrário é no mínimo 2. Este fenômeno está relacionado com o com-



portamento de um sistema físico sob uma operação de reversão temporal.

De maneira a diagonalizar a matriz construída a partir do sistema de equação (1.23), Béraud et al.<sup>(14)</sup> calcularam, através de uma equação do tipo Cardano:

$$\omega^3 - 28\omega(\eta^2+3) + 160(\eta^2-1) = 0 \quad (1.25)$$

onde as soluções  $\omega'_s$  são dados em unidades de  $h\omega_0$ , os níveis de energia correspondentes a uma separação (splitting) quadripolar de nível com "spin"  $I=5/2$ , como função do parâmetro de assimetria  $\eta$ . A representação gráfica, dentro dos limites  $0 \leq \eta \leq 1$ , está na fig. (2), onde podemos constatar que as energias se diferenciam do valor que possuem para  $\eta=0$ . Trata-se, para cada valor de  $\eta$ , de tres frequencias diferentes -  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  - que, para  $\eta=0$ , serão múltiplos inteiros de uma frequencia quadripolar elementar:

$$\omega_1 = 6\omega_0; \quad \omega_2 = 12\omega_0; \quad \omega_3 = 18\omega_0$$

Em cada ponto de  $\eta$ ,  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ .

Definindo uma frequencia básica válida para "spins" semi-inteiros,  $\omega_0 = 6\omega_Q$ , resulta que  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ , para quaisquer valores de  $\eta$ , podem ser representados pelo produto de um fator de frequencias pela frequencia básica:

$$\omega_{n_i} = g_n \omega_0 \quad \text{com} \quad n = 1, 2, 3$$

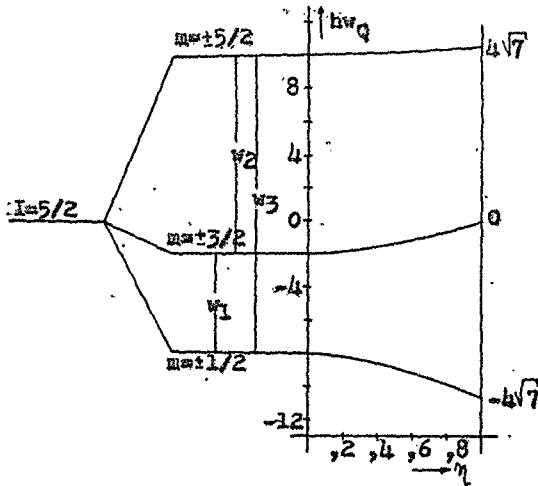
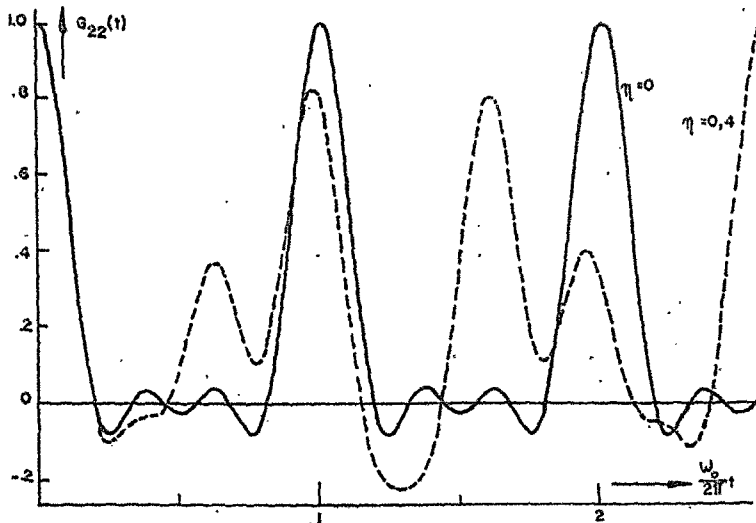


Fig. (2) - frequências de interação em função do parâmetro de assimetria  $\epsilon$  GCE

Fig. (3) - fator de perturbação diferencial para diversos valores de  $\eta$



### I.5. Forma final do fator de perturbação.

Já vimos que existe uma degenerescência dupla em para cada nível; então, o fator de perturbação (1.10) fica sendo:

$$G_{kk}^{pp}(t) = \sum_{\mu_a \mu_b} (-1)^{2I+\mu_a+\mu_b} \begin{pmatrix} I & I & k \\ \mu_a' - \mu_a & \mu_b & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ \mu_b' - \mu_b & p \end{pmatrix} \langle n | \mu_b \rangle^* \langle n | \mu_a \rangle \cdot \\ \cdot \langle n' | \mu_b' \rangle \langle n' | \mu_a' \rangle \sum_{nn'} e^{-i/\hbar(E_n - E_{n'})t} \quad (1.26)$$

e, para o caso  $I=5/2$ :

$$G_{kk}^{pp}(t) = \sum_{\substack{\mu_a \mu_b \\ nn'}} (-1)^{5+\mu_a+\mu_b} \begin{pmatrix} 5/2 & 5/2 & k \\ \mu_a' - \mu_a & \mu_b & p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5/2 & 5/2 & k \\ \mu_b' - \mu_b & p \end{pmatrix} \langle n | \mu_b \rangle^* \cdot \\ \cdot \langle n | \mu_a \rangle \langle n' | \mu_b' \rangle \langle n' | \mu_a' \rangle^* \cos[1/\hbar(E_n - E_{n'})t] \quad (1.27)$$

$n, n' = 1, \dots, 6$

$$G_{kk}^{pp}(t) = \sum_{nn'} a_{nn'}^{kp} \cos[1/\hbar(E_n - E_{n'})t] \quad (1.28)$$

onde  $a_{nn'}^{kp}$ , é o coeficiente do  $\cos[ ]$  na eq. (1.27).

Transformando os coeficientes  $a_{nn'}^{kp}$ , de uma maneira conveniente chegamos a expressão final do fator de perturba

ção:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{kn} \cos(g_n \omega_0 t) \quad (1.29)$$

com  $\omega_0 = 6\omega_Q$

O fator de perturbação é a superposição de um fator independente do tempo,  $S_{k0}$ , e tres cosenos com amplitudes  $S_{kn}$  e frecuencia  $(g_n \omega_0)$ . Os coeficientes  $S_{kn}$  estão calculados<sup>(14)</sup>, para alguns valores de  $n$ . Os valores de  $g_n$  seguem dos autovalores de  $K_Q$ .

O fator de perturbação  $G_{22}(t)$  está na fig. (3), para diferentes coeficientes de assimetria  $n$ . Para  $n=0,1$  a função  $G_{22}(t)$  é periódica; para todos os outros valores de  $n$ ,  $G_{22}(t)$  é não periódica.

## II. Fenomenos ferroelétricos e antiferroelétricos.

### II.1. Estado ferroelétrico<sup>(15 - 18)</sup>.

Algumas substâncias, chamadas ferroelétricas, possuem uma polarização  $\vec{P}$  (momento de dipolo elétrico por unidade de volume) permanente, na ausência de um campo elétrico externo. Acima de uma determinada temperatura, denominada tem

peratura Curie, e que é característica para cada substância, a polarização desaparece. Quando da aplicação de um campo elétrico externo, a polarização se comporta segundo a relação:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (2.1)$$

esta relação obedece a um ciclo de histerese, onde aparecem uma polarização remanente e uma força coercitiva. Tanto a suscetibilidade elétrica  $\chi$  como a constante dielétrica  $\epsilon$  são do funções do campo elétrico  $\vec{E}$ .

O fenômeno da ferroeletricidade é macroscopicamente semelhante ao do ferromagnetismo, sendo, porém, de natureza diferentes. Enquanto o ferromagnetismo é interpretado como resultante da interação de troca entre os "spins" dos elétrons de átomos vizinhos, a ferroeletricidade é devida à capacidade que tem certas estruturas cristalinas de se auto-distorcem de tal maneira que cada célula da rede adquire um momento de dipolo elétrico.

## II.2. Mecanismos de polarização em ferroeletricidade.

Dois pontos de vista podem ser considerados para explicar a ocorrência de ferroeletricidade:

- a). Catástrofe de polarização - Segundo esta concepção o campo elétrico local causado pela polarização  $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3$

( $\vec{E}_0$  - campo externo;  $\vec{E}_1$  - campo de despolarização;  $\vec{E}_2$  - campo de Lorentz;  $\vec{E}_3$  - campo dos dipolos), que é o campo que atua no lugar em que está o ion, dá origem a um deslocamento,  $X$ , dos ions com carga  $Ze$ :

$$Ze E_{loc} = \beta X \quad (2.2)$$

onde  $\beta$  é uma constante de força (de restituição).

No caso em que a ação do campo local não é contrabalançada pela força de restituição,  $\beta X$ , o ion em questão permanece deslocado de sua posição primitiva, sofrendo novas interações com sua vizinhança; é o que ocorre, p. ex., no composto ferroelétrico titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), que tem estrutura cúbica. A partir do ponto de temperatura Curie a energia cinética adquirida pelos ions, somada a força de restituição, é suficiente para fazê-los retornar às posições primitivas, com conseqüente desaparecimento da polarização (estado paraelétrico).

Uma descrição empírica da polarização ferroelétrica segundo o mecanismo de Catástrofe de polarização pode ser obtida através da relação de Clausius-Mossotti para a constante dielétrica:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i} \quad (2.3)$$

onde  $N_i$  é o número de ions  $i$  por unidade de volume, com polarizabilidade  $\alpha_i$  (polarizabilidade iônica mais eletrônica).

A constante dielétrica se tornará infinita, o que corresponde a uma polarização finita com campo elétrico aplicado nulo quando:

$$\sum_i N_i \alpha_i = \frac{3}{4\pi} \quad (2.4)$$

esta é a condição para a chamada "catástrofe de polarização".

De maneira a descrever os processos associados com a polarização espontânea na catástrofe de polarização é conveniente considerar a energia livre de um cristal,  $G$ , da forma:

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{6(T-T_0)} P_S^2 + \frac{1}{4} \beta P_S^4 + \frac{1}{6} \gamma P_S^6 + \dots \quad (2.5)$$

onde  $P_S$  é a polarização; pelo fato de estarmos considerando cristais com apenas um eixo de polarização espontânea, só teremos duas orientações  $+P_S$  e  $-P_S$ , que são equivalentes; esta restrição não invalida o mecanismo da polariza-

ção em questão;  $G_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  são coeficientes que dependem de temperatura.

Uma análise, a partir da eq. (2.5), sobre a variação da polarização com a temperatura mostra que este comportamento pode ser contínuo ou descontínuo na temperatura de transição de fase, obedecendo às transições de segunda e primeira ordem respectivamente. Para que ocorra transição de segunda ordem,  $\beta$  deve ser positivo; no caso de  $\beta$  ser negativo, a transição será de primeira ordem. Ainda, na transição de segunda ordem a energia livre terá, em uma temperatura abaixo da temperatura de transição, um valor mínimo para  $P_S \neq 0$  que será diferente daquele valor para  $P_S = 0$ . Já na transição de primeira ordem, a energia livre terá o mesmo mínimo, para  $P_S = 0$  e  $P_S \neq 0$ , na temperatura de transição (Figs. 4-A e 4-B).

b). Fonons Ópticos de baixa frequência.

Pela passagem de um fonon óptico de muito baixa frequência (vetor de onda nulo) os ions negativos da rede seriam deslocados como um todo em relação aos ions positivos. Visto de um ion positivo, o efeito eletrostático de longo alcance devido ao deslocamento da parte negativa da rede pode ser representado por uma rede de dipolos elétricos, que tem um sentido oposto ( $\ominus$  ———  $\oplus$ ) ao do des-



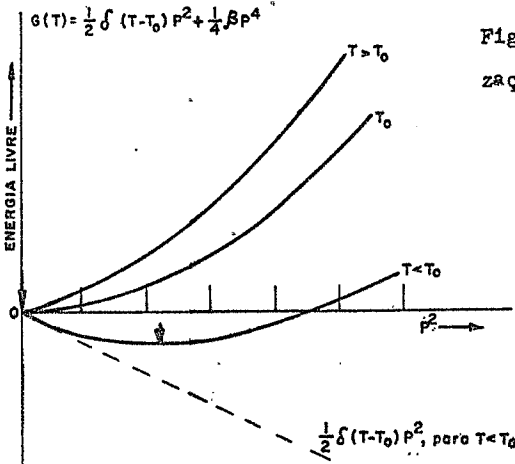


Fig. (4-A) - variação da energia livre com a polarização, em transição de 2ª ordem

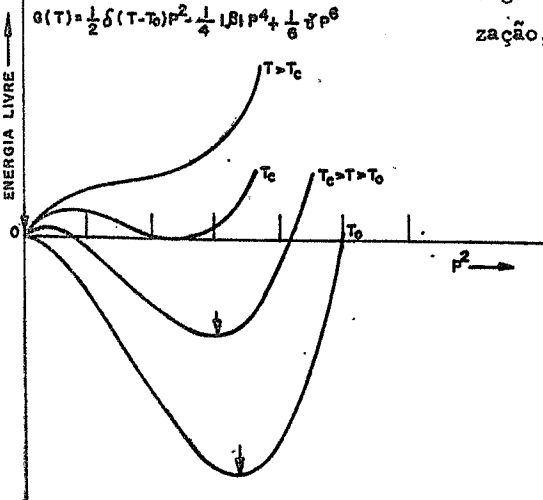


Fig. (4-B) - variação da energia livre com a polarização, em transição de 1ª ordem

locamento da rede negativa. O campo local destes dipolos, medido no lugar de um ion positivo, é  $\frac{4\pi}{3}\vec{p}$ , para a geometria de um fonon óptico transverso, ou seja, tem o mesmo sentido que os dipolos; assim o campo local tende a aumentar a amplitude da deformação, e a sustentá-la.

### II.3. Estado antiferroelétrico.

Alguns dielétricos exibem mudanças de fase com quase todas as características das transições ferroelétricas, tais como variação de constante dielétrica (com um máximo sempre presente), descontinuidade do calor específico em determinadas temperaturas, mudanças na simetria e dimensões da célula unitária. Não apresentam, no entanto, as mais notáveis propriedades dos compostos ferroelétricos: nem polarização espontânea macroscópica nem ciclo de histerese.

Mesmo antes da descoberta de tais compostos, C. Kittel<sup>(19)</sup> mostrou que, em cristais com linhas de ions polarizados espontaneamente, não só é possível, para linhas vizinhas, a polarização paralela (ferroeletricidade), mas também a polarização anti-paralela (antiferroeletricidade) é energeticamente possível e, sob certas circunstâncias, é mais favorecida em relação ao alinhamento paralelo.

#### II.4. Estrutura cristalina do zirconato de chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ ).

Este composto, por nós estudado neste trabalho, pertence à família da perovskita, representada esquematicamente na fig. (5), onde tomando como origem a posição do átomo A, as coordenadas dos demais átomos são:

A(Pb, Ba, K, Na, etc) em  $(0, 0, 0)$

B(Ti, Zr, Nb, Hf, etc) em  $(1/2, 1/2, 1/2)$

O em  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$

estas são posições cúbicas.

Esta estrutura é frequentemente descrita como sendo construída por cadeias livres de octaedros  $\text{BO}_6$ , que se estendem ao longo de cada direção  $\langle 100 \rangle$ , e ocupando todos os ângulos, conforme fig. (6). Em fases de simetrias mais baixas estes octaedros podem ou não estar distorcidos, dependendo do tamanho e polarizabilidade dos átomos A e B.

No caso do  $\text{PbZrO}_3$ , abaixo de  $230^\circ \text{C}$ , a célula unitária é pseudo-tetragonal ( $2a=b \neq c$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) com  $(c/a) < 1$ ; acima desta temperatura, é cúbica (Fig. 7). Os parâmetros pseudo-tetragonais, a temperatura ambiente, foram determinadas como sendo<sup>(15)</sup>:

$$a = 5,884 \text{ \AA}; \quad b = 11,768 \text{ \AA}; \quad c = 8,220 \text{ \AA}$$

Na fase tetragonal a constante dielétrica aumenta com a temperatura, até atingir um máximo a  $230^\circ \text{C}$  (tempera-

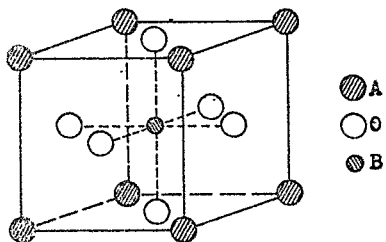


Fig. (5) - estrutura cubica  $ABO_3$  do tipo perovskita

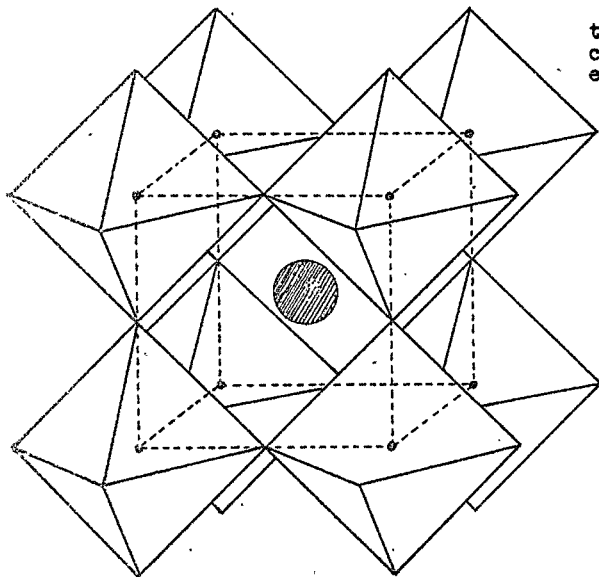


Fig. (6) - estrutura cubica do tipo perovskita, do tipo  $ABO_3$ , considerada como sucessão tridimensional de octaedros  $BO_6$

tura-Curie)<sup>(22)</sup>. Na fase cúbica o composto é paraelétrico e a constante dielétrica decresce na razão  $1/(T-T_c)$ . Aplicando um campo elétrico externo  $\leq 30$  KV/cm nenhum ciclo de histerese é observado; com campos mais altos o composto muda de sua configuração antiferroelétrica para ferroelétrica, aparecendo a histerese<sup>(22)</sup>.

Uma análise de raios-X da fase tetragonal mostra, ao lado das linhas principais devidas à estrutura da perovskita, algumas linhas extra chamadas linhas da super-rede<sup>(20)</sup>. Uma cuidadosa análise destas linhas mostra que, com respeito a estrutura ideal da perovskita, os átomos de Pb sofrem deslocamentos antiparalelos ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  do cubo original; os átomos de O sofrem deslocamento antiparalelos dentro do plano (001) e ainda deslocamentos antiparalelos não compensados ao longo da direção C. Os valores numéricos destes deslocamentos estão registrados na Tabela II.1<sup>(21)</sup>. Estes deslocamentos antiparalelos destroem a periodicidade da estrutura da rede, como pode ser visto na fig. (8)<sup>(21)</sup>; a periodicidade só é recuperada combinando várias células unitárias até formar uma supercélula ortorrômbica ( $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). A super rede criada desta maneira dá origem as linhas adicionais no espectro de raios-X. As figs. (9-A, B, C, D) apresentam a estrutura do  $\text{PbZrO}_3$  vista de diferentes perspectivas.

TABELA II.1- COORDENADAS ATOMICAS DO  $PbZrO_3$  (21)

Atomo	Coordenadas dos Atomos Não Deslocados (Fração de Eixo de Célula)			Coordenadas Finais (Fração de Eixo de Célula)			Deslocamento Total (Å)
	X	Y	Z	X	Y	Z	
Pb <sub>2</sub>	0,750	0,125	0,0	0,706	0,127	0,0	0,26
Pb <sub>1</sub>	0,750	0,125	0,500	0,706	0,127	0,500	0,26
Zr <sub>2</sub>	0,250	0,125	0,250	0,243	0,124	0,250	0,04
Zr <sub>1</sub>	0,250	0,125	0,750	0,243	0,124	0,750	0,04
O <sub>1</sub>	0,250	0,125	1,00	0,270	0,150	0,980	0,35
O <sub>35</sub>	0,250	0,125	0,500	0,270	0,100	0,480	0,35
O <sub>22</sub>	0,0	0,250	0,250	0,040	0,270	0,300	0,53
O <sub>9</sub>	0,0	0,250	0,750	0,040	0,270	0,750	0,34
O <sub>25</sub>	0,0	0,500	0,250	0,0	0,500	0,250	0,0
O <sub>16</sub>	0,0	0,500	0,750	0,0	0,500	0,800	0,41
O <sub>19</sub>	0,0	0,0	0,250	0,0	0,0	0,250	0,0
O <sub>6</sub>	0,0	0,0	0,750	0,0	0,0	0,800	0,41

Fig. (7) - variação com a temperatura dos parâmetros de rede do  $\text{PbZrO}_3$  em relação a célula cúbica simples da perovskita

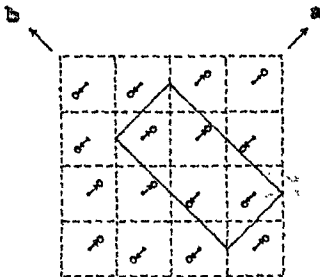
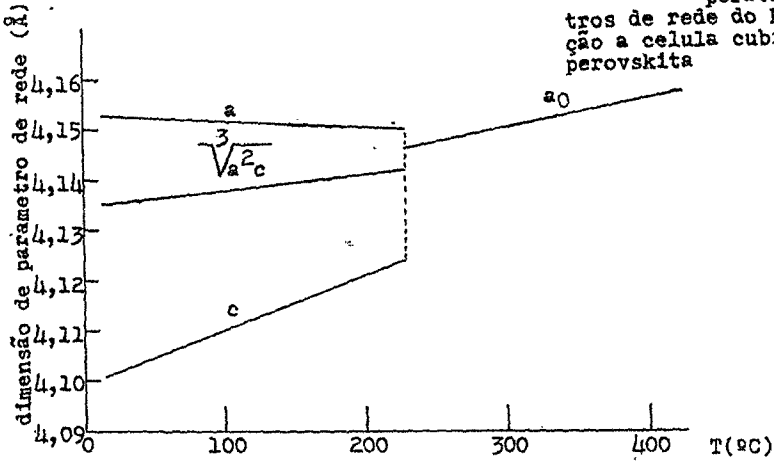


Fig. (8) - estrutura antiferroelétrica do  $\text{PbZrO}_3$

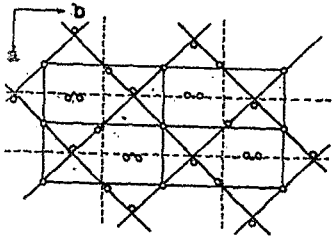


Fig. (9-A) - projeção esquemática da estrutura do  $\text{PbZrO}_3$  sobre o plano (001), a temperatura ambiente

linhas oblíquas: projeção das células unitárias da perovskita  
 linhas tracejadas: traços dos planos de deslizamento  
 linhas verticais e horizontais: célula unitária ortorrômbica

CELULA UNITARIA ORTORRÔMBICA

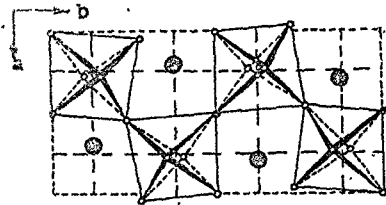


Fig. (9-B) - vista esquemática de uma camada de octaedros  $\text{ZrO}_6$  vistos ao longo da direção  $[001]$

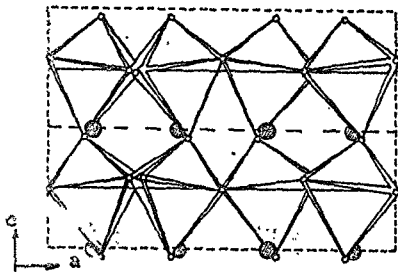


Fig. (9-C) - vista esquemática da rede de octaedros  $\text{ZrO}_6$  vista ao longo da direção  $[100]$

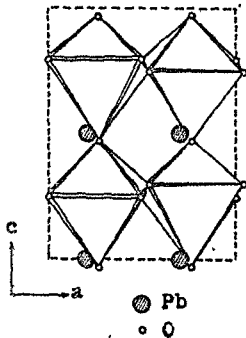


Fig. (9-D) - vista esquemática da rede de octaedros  $\text{ZrO}_6$  vista ao longo da direção  $[010]$



## II.5. Estrutura Binária de uma mistura de fases.

Pela substituição do ion metálico em um cristal da família perovskita por outro ion, podemos construir uma fase binária conjunta com propriedades elétricas semelhantes ou diferentes das fases dos componentes. Condições para a construção destas fases binárias são o comportamento químico, os raios iônicos, os números de coordenação dos ions (número de ions com carga oposta com que cada ion está cercado em uma estrutura cristalina) envolvidos. Na perovskita p.ex., na posição do átomo de Pb pode entrar um átomo de Ba, na do Zr um átomo de Ti. Os raios iônicos não são muito diferentes:

$$\text{Zr}^{4+} = 0,77\text{\AA}; \quad \text{Ti}^{4+} = 0,64\text{\AA} \quad \text{e} \quad \text{Ba}^{2+} = 1,43\text{\AA}; \quad \text{Pb}^{2+} = 1,32\text{\AA}$$

No nosso caso, estamos interessados na mistura de  $(\text{PbZrO}_3, \text{BaZrO}_3)$  mais especificamente  $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ ; este sistema foi estudado por Shirane et al.<sup>(22)</sup> É um sistema de particular interesse porque, apesar de que nenhum de seus dois componentes seja ferroelétrico, uma de suas fases intermediárias o é. O diagrama de fase, com variação contínua de  $\text{BaZrO}_3$  até 40% em proporção atômica, está na fig. (10). Com uma proporção atômica de Ba < 5%, a estrutura é pseudotetragonal, isomorfa com o  $\text{PbZrO}_3$  puro; acima desta concentração ocorre uma estrutura romboédrica ( $a=b<c$ ;  $\alpha=\beta<120^\circ$ ;  $\neq 90^\circ$ ); acima de cerca de 33%, a estrutura é cúbica<sup>(16)</sup>.

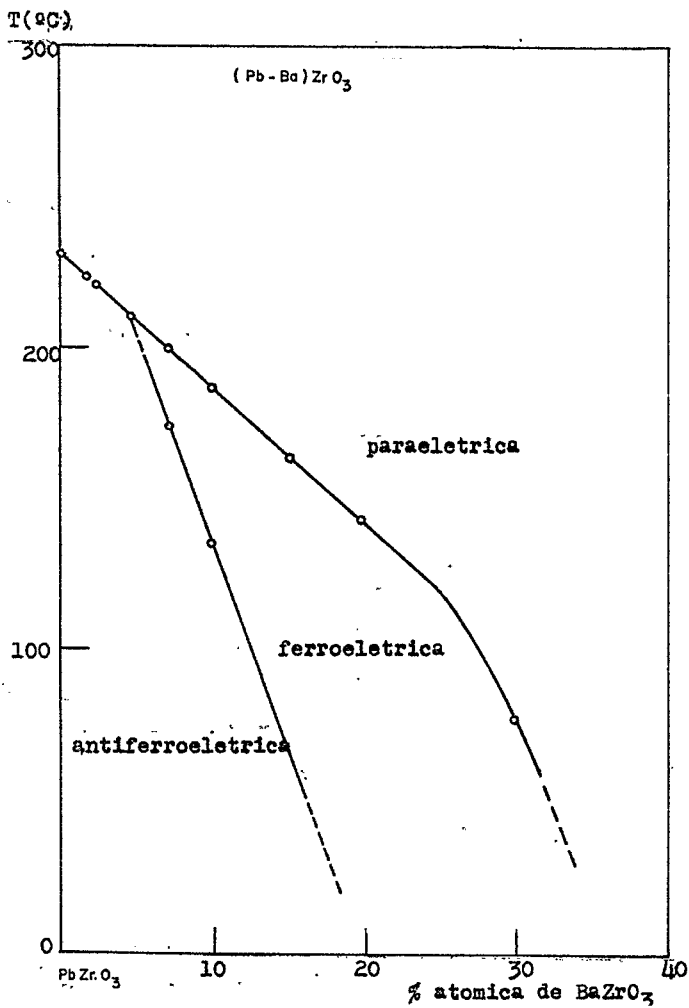


Fig. (10) - diagrama de fase da mistura (Pb-Ba)ZrO<sub>3</sub>

## II.6. Existencia de GCE

Um parametro de grande interesse é o GCE inter-no em compostos ferroelétricos e antiferroelétricos. Desde que o GCE reflete a distribuição microscópica de carga a sua deter~~min~~inação, e especialmente a investigação de sua dependência com a temperatura, trazem valiosas informações quanto ao mecanismo de ferroeletricidade e antiferroeletricidade.

Tanto no  $\text{PbZrO}_3$  como no  $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$  temos uma vizinhança distribuída, ao menos abaixo das respecti~~vas~~ temperaturas-Curie, não cubicamente em relação ao átomo de Zr, o que faz prever uma GCE não nulo no lugar deste átomo.

Este trabalho trata justamente da medida do GCE sobre o núcleo do átomo de  $\text{Ta}^{181}$  colocado, em alguns pontos da re~~de~~ cristalina, no lugar do átomo de Zr, na rede dos zirconatos citados acima. O método experimental utilizado foi a correla~~ção~~ção angular diferencial perturbada (CADP).

## III. Procedimento experimental.

### III.1. Medidas de GCE via núcleos radioativos.

O nosso objetivo foi medir o GCE no lugar do átomo de Zr, através da técnica de CADP. Em função da não existencia de isótopos de Zr favoráveis à aplicação desta téc-

nica, tanto o  $\text{PbZrO}_3$  como o  $(\text{Pb}_{0,925}-\text{Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ , quando de sua preparação, foram dopados com  $\text{Hf}^{181}$  na razão de 0,01 - 0,02 Mol-%. O  $\text{Hf}^{181}$ , em função de suas propriedades físicas, é um isótopo ideal para medidas de CADP (suas propriedades serão apresentadas no próximo  $\dagger\dagger$ ). Como o Zr e o Hf apresentam uma pronunciada igualdade em suas propriedades e comportamento químicos - o Hf está citado logo abaixo do Zr na Tabela de Mendeleieff - era de se esperar que a intromissão de pequeníssimas quantidades de Hf nos dois compostos acima citados, não iriam alterar as suas propriedades e que os ions  $\text{Hf}^{4+}$  substituíssem ions de  $\text{Zr}^{4+}$  nas estruturas cristalinas do  $\text{PbZrO}_3$  e  $(\text{Pb}_{0,925}-\text{Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ .

### III.2. Propriedades Físicas do $\text{Hf}^{181}$ .

O  $\text{Hf}^{181}$  decai, por um  $\beta^-$ , para o  $\text{Ta}^{181}$  (fig.11); sua meia-vida é de aproximadamente 45 dias. A desexcitação do  $\text{Ta}^{181}$  dá-se, ao lado de outras cascatas menos intensas, através da cascata 133 KeV - 482 KeV. Os coeficientes da CA não perturbada do  $\text{Ta}^{181}$ ,  $A_2 = -0,268 \pm 0,002$  e  $A_4 = -0,072 \pm 0,004$  (23), dão uma medida da grande anisotropia da cascata. A meia-vida do nível intermediário da cascata em questão é  $T_{1/2} = 10,8$  seg, o que torna o isótopo  $\text{Ta}^{181}$  muito favorável para medidas de CADP; em função da forte deformação do núcleo do  $\text{Ta}^{181}$ , possui

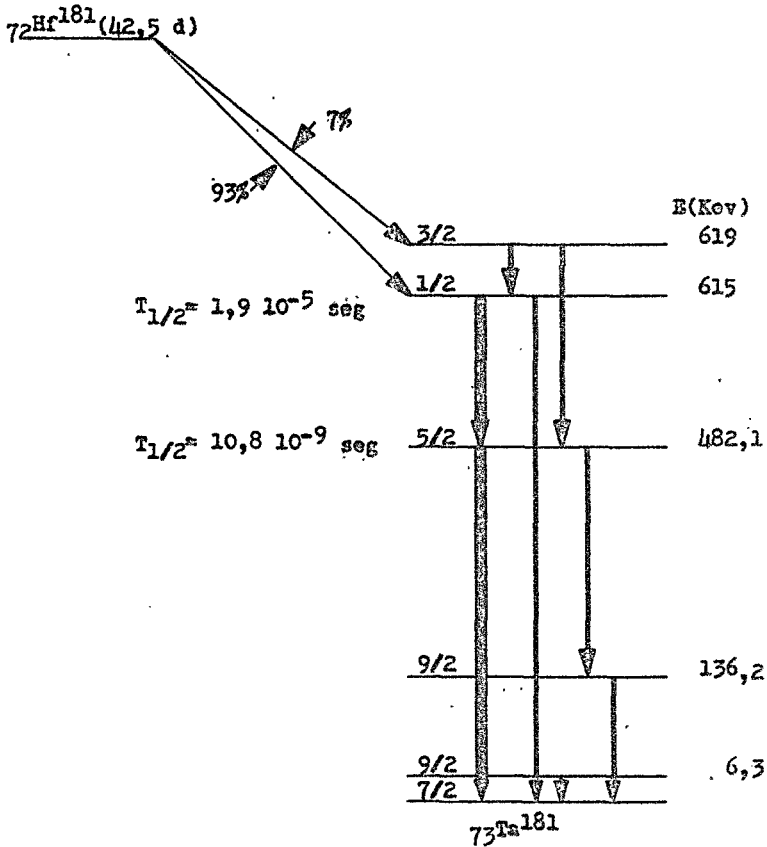


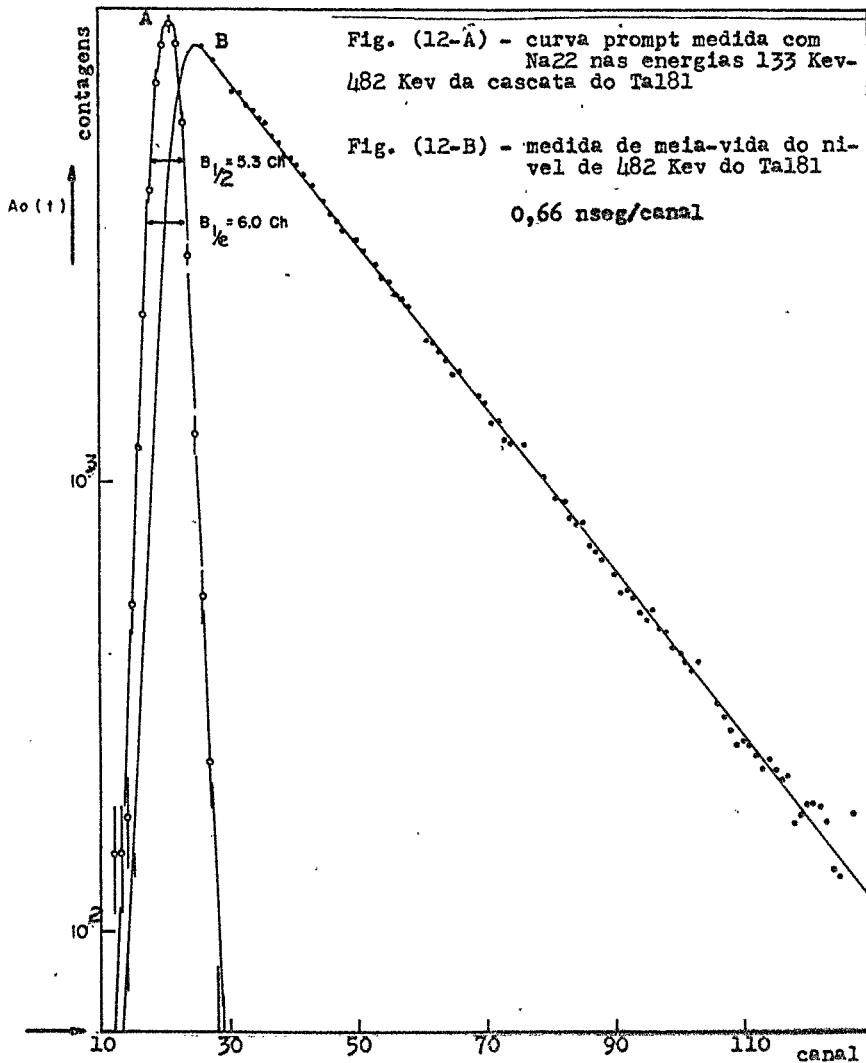
Fig. (11) - esquema de decaimento do  $\text{Ta}^{181}$

o nível 482 KeV um grande momento quadripolar,  $Q = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , calculado segundo o modelo de Bohr-Mottelson e medido por excitação coulombiana<sup>(24)</sup>.

A ativação de Hf foi feita através da reação nuclear  $\text{Hf}^{180}(n, \gamma)\text{Hf}^{181}$ , utilizando-se o fluxo de neutrons térmicos do Reator da USP. O  $\text{Hf}^{180}$  entra na composição do Hf natural em cerca de 35%.

### III.3. Arranjo experimental.

A correlação angular diferencial gama-gama da cascata 133 KeV - 482 KeV, no  $\text{Ta}^{181}$ , foi medida com um sistema de coincidências lento-rápido do tipo convencional. Como detectores, usamos duas foto-multiplicadoras do tipo 56 AVP, uma com um cristal de NaI(Tl) de 2"x2" (482 KeV) e a outra com um cristal de Na(Tl) de 2"x1" (133 KeV). O sistema lento era um sistema comercial ORTEC. O CTA (conversor tempo amplitude) foi projetado por Forker<sup>(34)</sup>. A resolução temporal obtida, para o  $\text{Na}^{22}$ , nas energias de cascata do  $\text{Ta}^{181}$ , foi de cerca de 3,1 nseg (fig. 12). O multi-canal (MC) utilizado foi um modelo Nuclear Data 130A, com 512 canais. Os espectros de coincidências, nos ângulos 90°-135°-180°, eram registrados em partes de memórias com 128 canais, sendo que os últimos 15 canais eram reservados às coincidências acidentais. Os ciclos eram percor



ridos no sentido - 180°-135°-90°-90°-135°-180° - e o tempo de medida em cada posição era de aproximadamente 11 horas.

O sistema de aquecimento da amostra era constituído por uma resistência de níquel-cromo enrolada em torno de uma barra de alumínio em cuja extremidade estava firmemente preso o continente com a amostra (fig. 13-A); a alimentação era providenciada pela rede normal, passando antes por um reostato que fornecia a tensão conveniente; o ajuste fino era conseguido por uma resistência variável de baixa impedância colocada entre o reostato e a resistência aquecedora. A temperatura da amostra era medida através da voltagem em um termo-par de cromel-alumel que tinha sua ponta-prova embebida na amostra; a temperatura referencial era dada pelo nitrogênio líquido (- 196° C). A parte do sistema que continha a resistência aquecedora mais a amostra, estava envolvida por um tubo de vidro para evitar correntes de ar que fariam oscilar de muito a temperatura da amostra; a estabilidade de temperatura por nós conseguida foi de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . O sistema, em sua totalidade, obedecia o esquema seguinte (fig. 13-B).

#### III.4. Tratamento de dados.

A função anisotropia, relacionando os espectros de coincidências diferenciais temporais medidos nas posições -



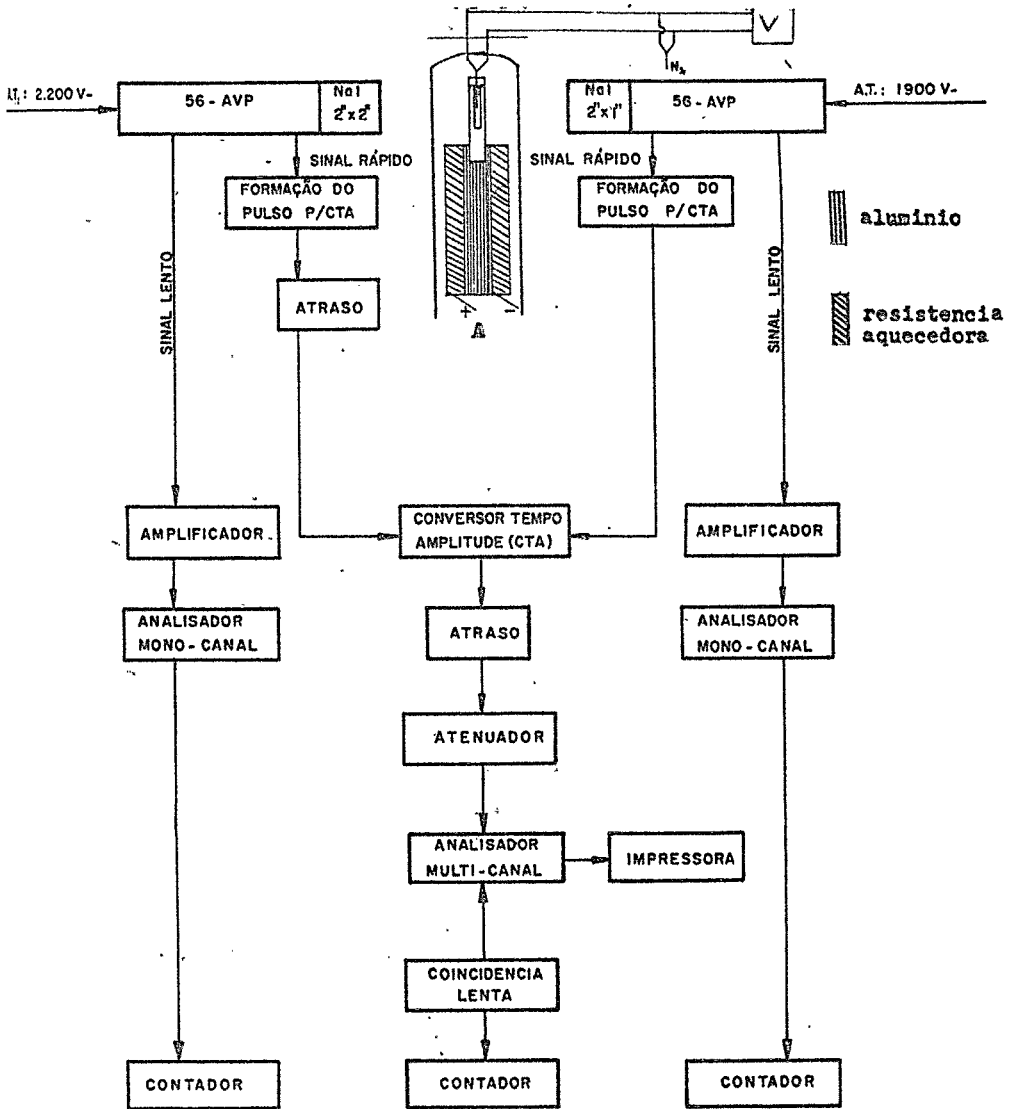


Fig. (13) - arranjo experimental com sistema de aquecimento

90°-135°-180°, normalizada, é dada por:

$$a_2 = \frac{A_2}{A_0} = \frac{-1,40625W(90^\circ) + 0,625W(135^\circ) + 0,78125W(180^\circ)}{0,65625W(90^\circ) + 0,875W(135^\circ) + 0,109375W(180^\circ)} \quad (3.1)$$

a expressão do  $a_2$  é obtida a partir da solução do sistema de equações lineares:

$$\begin{aligned} W(90^\circ) &= A_0 + A_2(t)P_2(90^\circ) + A_4(t)P_4(90^\circ) \\ W(135^\circ) &= A_0 + A_2(t)P_2(135^\circ) + A_4(t)P_4(135^\circ) \\ W(180^\circ) &= A_0 + A_2(t)P_2(180^\circ) + A_4(t)P_4(180^\circ) \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde os  $W's(\theta)$  são as coincidências medidas experimentalmente nos ângulos correspondentes;  $A's$  são os coeficientes da expansão;  $P's$  são os polinômios de Legendre dos ângulos correspondentes.

As curvas cheias são o resultado de uma análise de Fourier usando como parâmetros os dados experimentais. A ajustagem das curvas varia de acordo com o grupo de frequências,  $\omega_1 - \omega_2 - \omega_3$ , e correspondentes amplitudes, como está expresso na expressão do fator de perturbação (1.29):

$$G_k(t) = \sum_{n=0}^3 S_{kn} \cos(g_n \omega_0 t), \text{ com } \omega_0 = 6\omega_Q$$

A centragem por nós conseguida era por volta de

1%.

### III.5. Distribuição de frequências e resolução temporal.

Experimentalmente observa-se que as amplitudes das oscilações são atenuadas a partir do ponto  $t=0$ . Isto deve-se ao fato de que os núcleos dos átomos em um cristal não sofrem todos os mesmo GCE. As explicações mais razoáveis para os diferentes GCE que os átomos sofrem são defeitos no cristal como um todo ou/e microcristais defeituosos. Além disso, o reprocesso atômico que ocorre durante o decaimento nuclear pode indefinir sua posição na rede; ou também oscilações em torno de sua posição na rede, estimulados pela vizinhança do átomo em questão.

Para levar este efeito em consideração, define-se uma distribuição de frequências em torno da frequência central,  $\omega_0$ . As distribuições podem ser de forma normal, lorentziana, gaussiana etc..., e servem para fornecer um resultado exato qualitativo. No nosso caso, vamos considerar uma distribuição gaussiana, com largura  $\sigma_G$ :

$$P(\omega) = e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\sigma_G}\right)^2} \quad (3.3)$$

Convolucionando o fator de perturbação com esta distribuição, teremos:

$$G_{kk}^{PP}(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} G_{kk}^{PP}(t) P(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega) d\omega} \quad (3.4)$$

Calculando a integração, o fator  $\cos(g_n \omega_0 t)$  da eq. (1.29) fica substituído por:

$$\cos(g_n \omega_0 t) \longrightarrow \exp \left[ \left( -g_n \frac{\sigma_G}{2} \right)^2 t^2 \right] \cos(g_n \omega_0 t)$$

A largura relativa da distribuição de frequências é definida como:

$$\delta = \frac{\sigma_G}{\omega_0} \quad (3.5)$$

Então o fator de perturbação fica sendo:

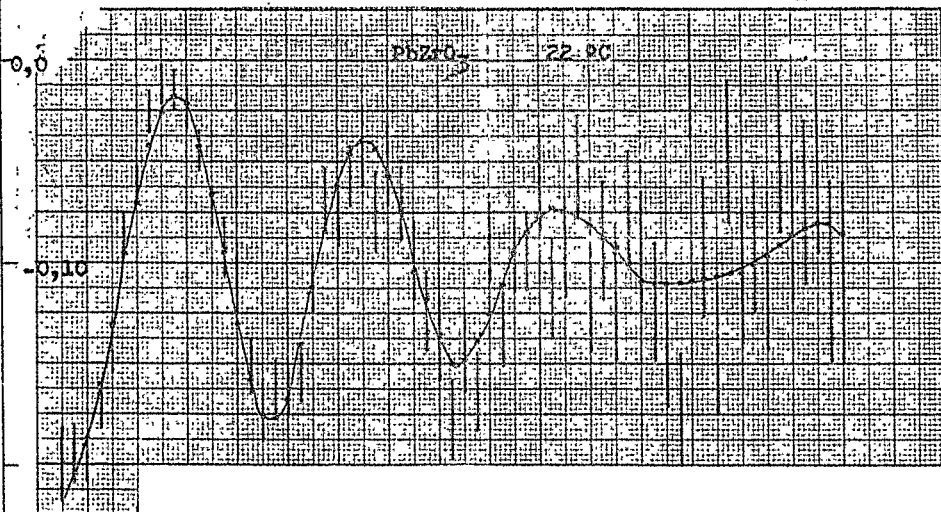
$$\hat{G}_{kk}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{kn} \exp \left[ \left( -g_n \frac{\sigma_G}{2} \right)^2 t^2 \right] \cos(g_n \omega_0 t) \quad (3.6)$$

Para a determinação das frequências  $\omega_n$  e largura relativa  $\delta$  de suas distribuições, a expressão (3.6) foi ajustada aos espectros de tempo medidos. Esta ajustagem de mínimos quadrados leva em consideração a resolução finita em tempo do equipamento pela convolução numérica da eq. (3.6) com a curva de resolução temporal que, no nosso caso, tinha uma largura média de aproximadamente 3.0 - 3.2 nseg. As linhas sólidas nas figs. (14) representam o resultado da ajustagem por mínimos quadrados.

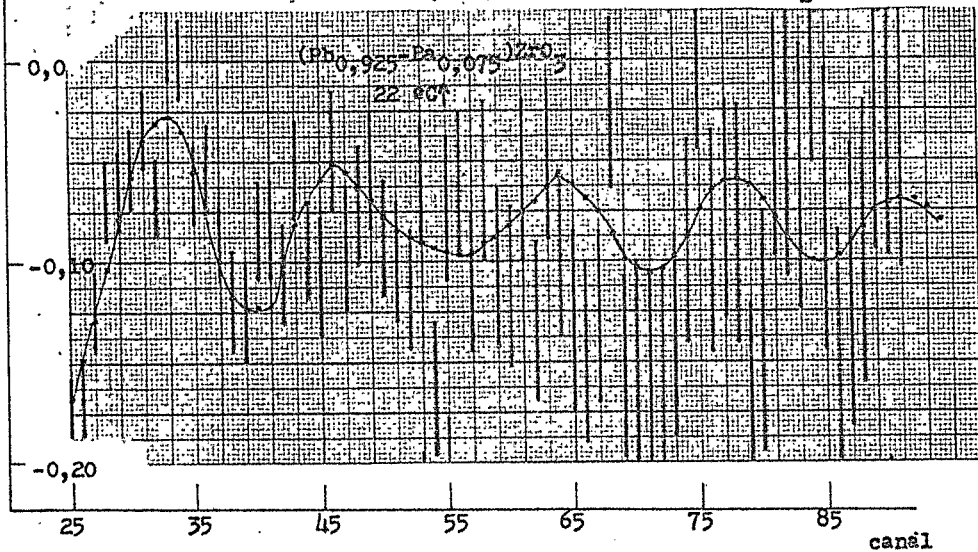
$A_2G_{22}(t)$ 

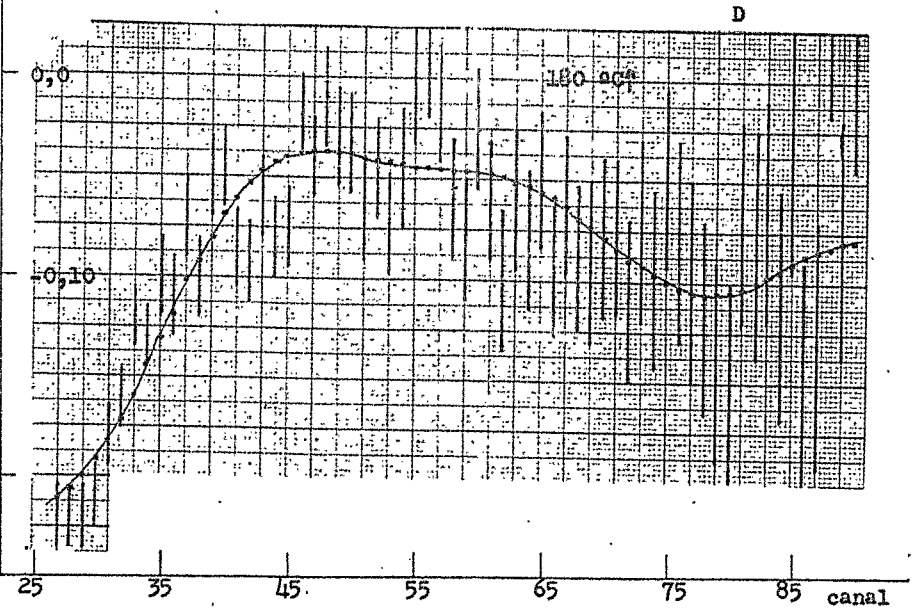
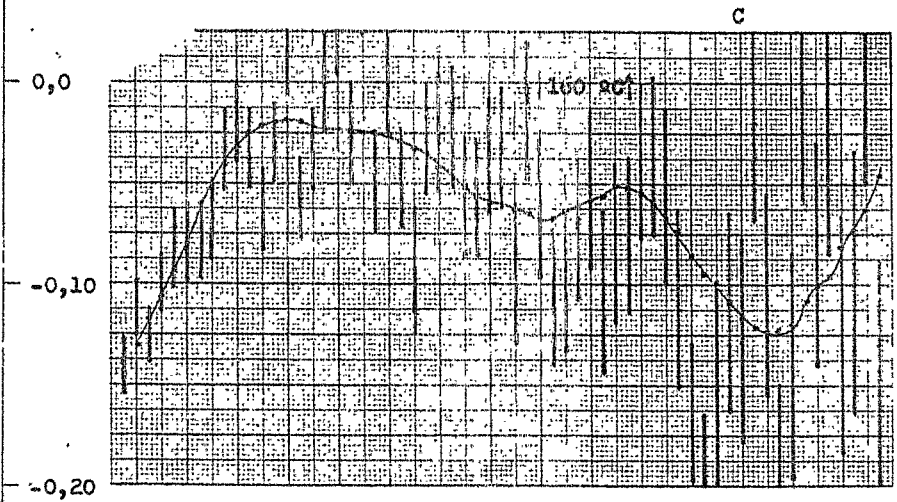
Figs. (14-A,...,N) - correlações angulares perturbadas do Ta81 em  $PbZrO_3$  e  $(Pb_{0,925}Ba_{0,075})ZrO_3$  em diferentes temperaturas

A

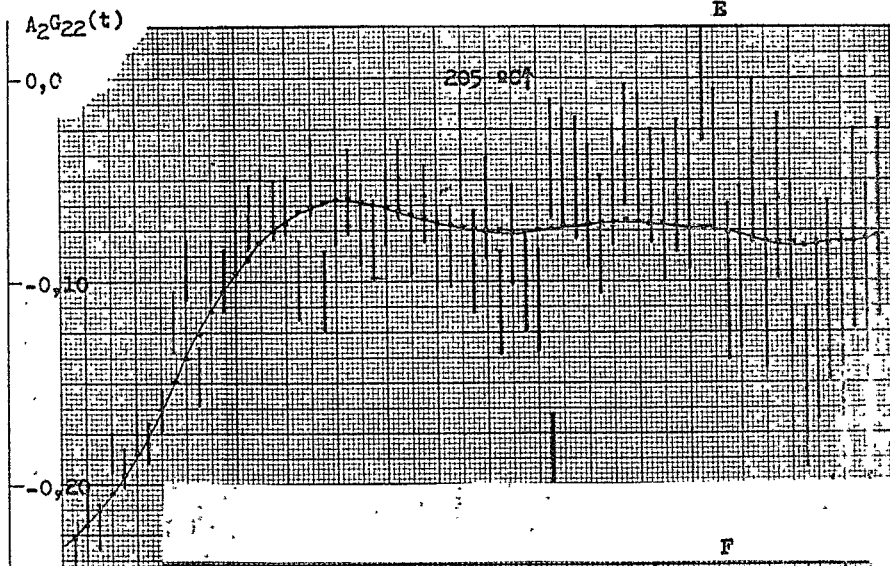


B

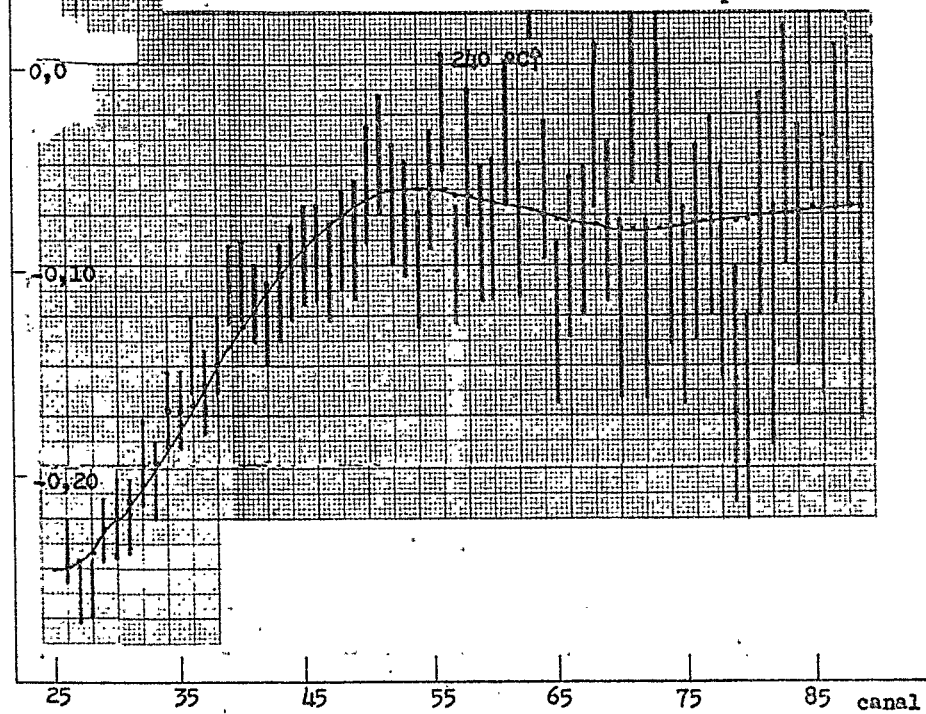


$A_2G_{22}(t)$ 

E

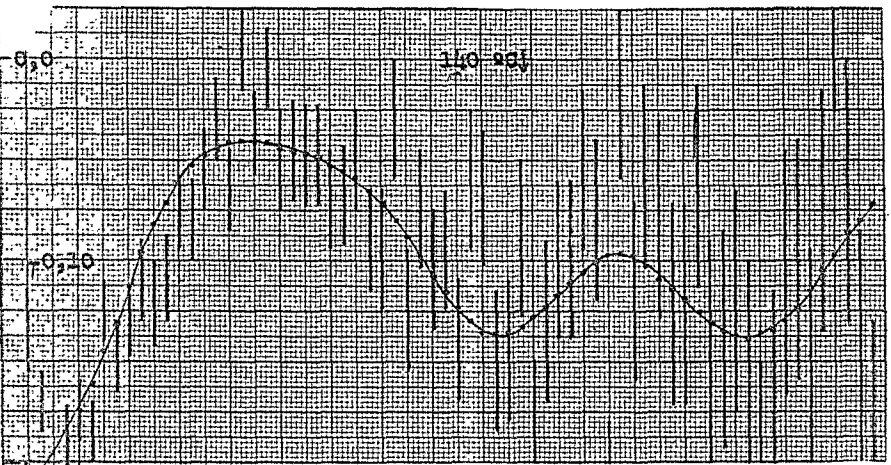


F

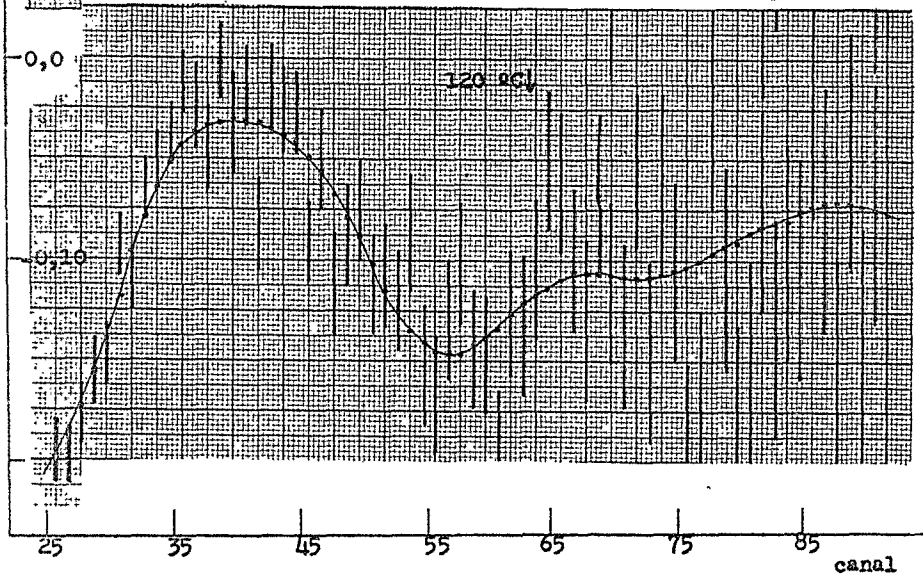


$A_{2G22}(t)$

G



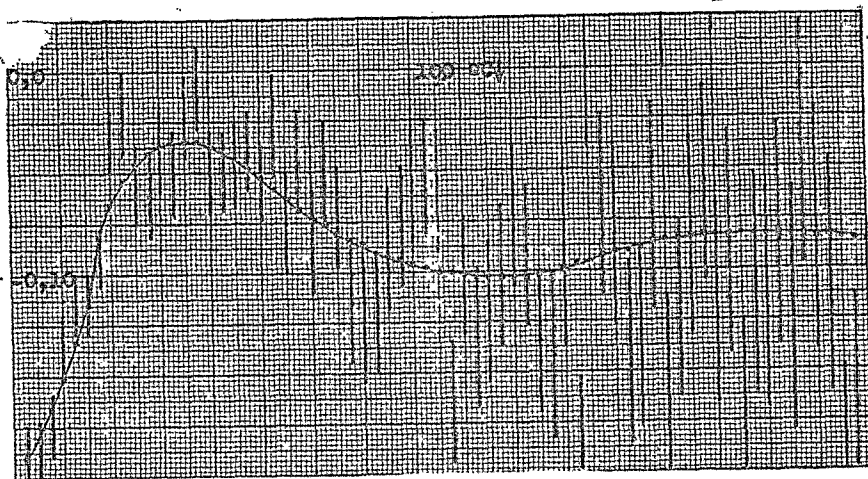
H



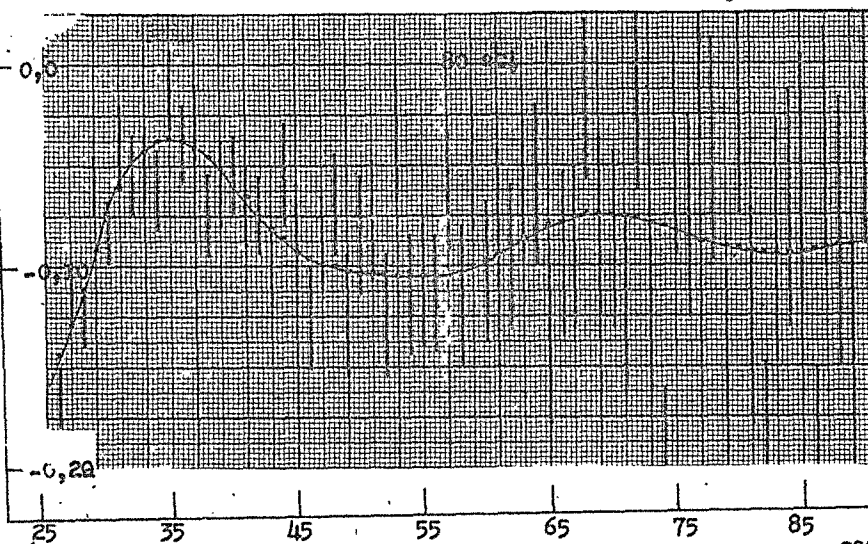


$A_{2G_{22}}(t)$ 

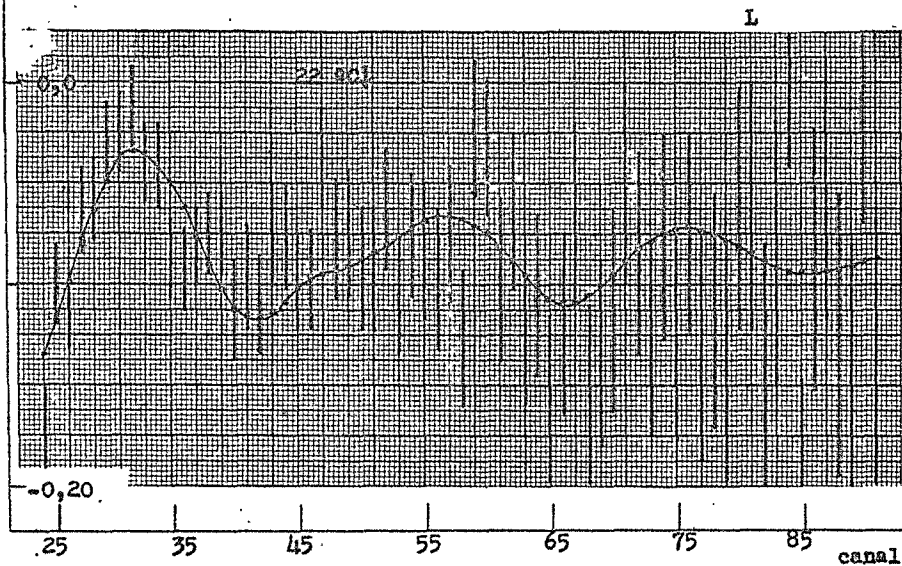
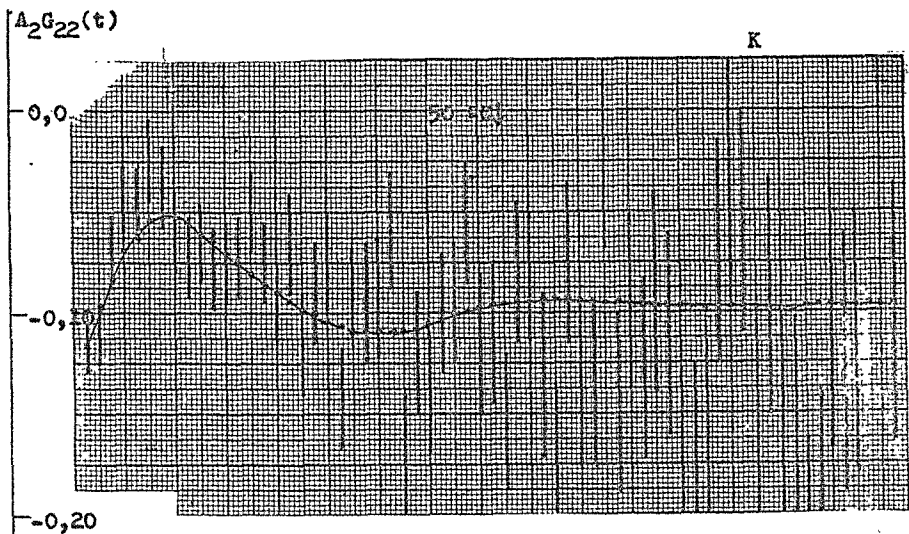
I



J

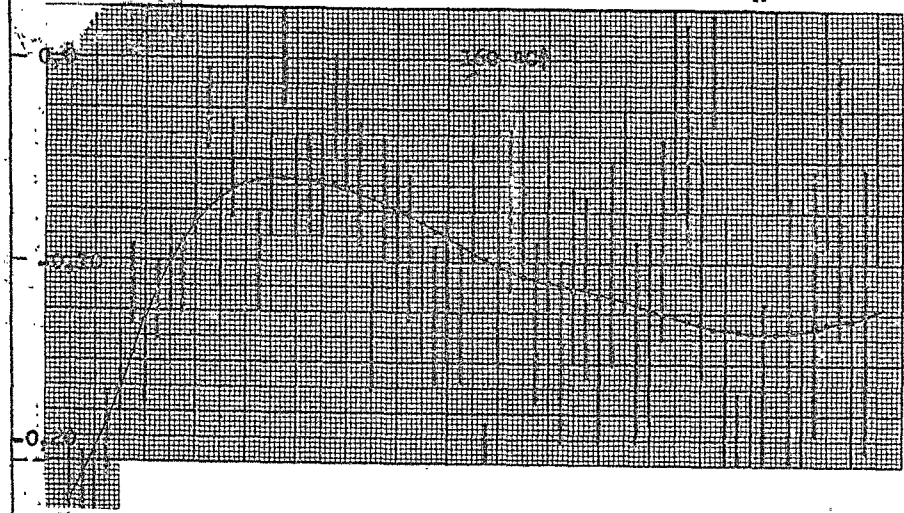


canal

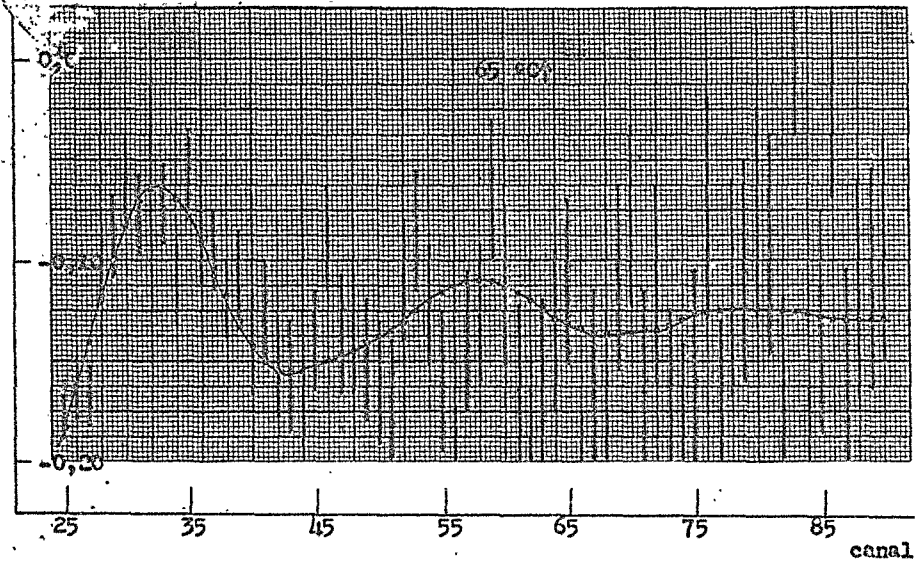


$A_{2G22}(t)$ 

M



N



#### IV. Resultados Experimentais.

##### IV.1. Preparação do composto-fonte $\text{PbZr}(\text{Hf}^*)\text{O}_3$ .

Para preparar o  $\text{PbZr}(\text{Hf}^*)\text{O}_3$  foram misturados, estequiometricamente,  $\text{PbO}$  e  $\text{ZrO}_2$  e mais um acréscimo de aproximadamente 0,015 Mol-% de  $\text{HfO}_2$  ativado. Os tres compostos foram misturados vigorosamente durante cerca de uma hora em um almofariz de porcelana; o pó resultante foi pressionado, em um pilulador por nós construído, a 8 ton. em forma de pílula com dimensões aproximadas de 7mm de diâmetro e 1mm de altura; a pílula, colocada entre duas plaquinhas de platina, foi sinterizada cerca de 6 horas a 7800 C. Após a sinterização, a pílula foi pulverizada e colocada em um continente de plexiglass, com cerca de 1,5mm de diametro e 7mm de altura e paredes de cerca de 1mm de espessura; o continente estava colocado no sistema de centragem, a 9cm de cada um dos cristais dos fotomultiplicadores.

O raio-X do  $\text{PbZrO}_3$  que obtivemos coincidiu com aquele da tabela ASTM para este composto (figs. 15-A, B). O fato de a análise de raios-X não apresentar sinal dos componentes indica que, mesmo que a reação não tenha sido total, a proporção de componentes que não reagiram é pequena (<1%).

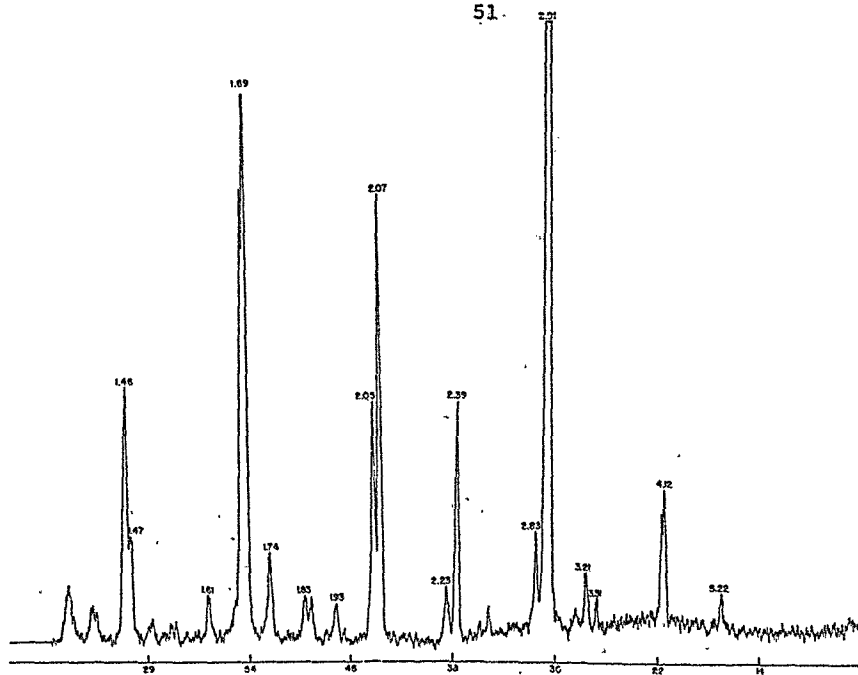


Fig. (15-B) - espectro de raios-X de  $\text{PbZrO}_3$  preparada para este trabalho

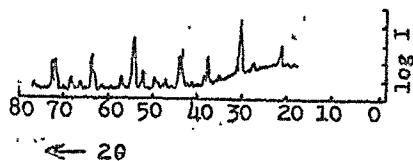


Fig. (15-A) - espectro de raios-X padrão de  $\text{PbZrO}_3$ .

IV.2. Resultados experimentais do  $\text{PbZrO}_3$ .

Pela relação das frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , podemos obter o parâmetro de assimetria  $\eta$  do GCE<sup>(14)</sup>. Da mesma forma, conhecendo o valor de  $\eta$ , podemos obter a relação entre  $\omega_1$  e  $\omega_Q$ <sup>(14)</sup>.

Para o  $\text{PbZrO}_3$  obtivemos:

$$\omega_1 = 0,3908(38) \text{ ————— } \sigma_1 = 0,3034$$

$$\omega_2 = 0,4556(56) \text{ ————— } \sigma_2 = 0,2888$$

$$\omega_3 = 0,8464(68) \text{ ————— } \sigma_3 = 0,1522$$

$$\text{então: } \frac{\omega_1}{\omega_2} = 1,165 \pm 0,18 \implies \eta = 0,82 \pm 0,02.$$

Usando o valor de  $\eta$ , temos:

$$\omega_Q = \frac{\omega_1}{(9,36 \pm 0,14)} = 0,04175 \pm 0,00075$$

Com a calibração do nosso CTA de 0,70nseg/canal, temos:

$$\omega_Q^{\text{PbZrO}_3} = (59,6 \pm 1,5) \frac{\text{Mc}}{\text{seg}}$$

Usando a expressão:

$$V_{zz} = \frac{(2I - 1) 4I \cdot h \omega_Q}{eQ}$$

$$V_{zz} = 1,04 \times 10^{16} \times \omega_Q \text{ V/cm}^2$$

Assim o GCE no lugar de Zr, no  $\text{PbZrO}_3$ , vale:

$$V_{ZZ}^{\text{PbZrO}_3} = (6,21 \pm 0,34) \times 10^{17} \text{ v/cm}^2$$

A distribuição de frequências que conseguimos foi de  $\delta=4,02\%$ . Esta distribuição é devida fundamentalmente às imperfeições da rede. Em função disto, podemos ver que o espectro de anisotropia é atenuado com o tempo (fig. 14-A).

#### IV.3. Preparação do composto-fonte $(\text{Pb}_{0,925} - \text{Ba}_{0,075})\text{Zr}(\text{Hf}^*)\text{O}_3$ .

Existem várias referências para a preparação desta mistura:

- a). método de Shirane<sup>(27)</sup> - faz uma mistura estequiométrica de  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{BaCO}_3$  e usa temperaturas de sinterização entre  $1.200^\circ \text{C}$  -  $1.350^\circ \text{C}$ .
- b). método de Roberts<sup>(28)</sup> - faz uma mistura estequiométrica de  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{BaCO}_3$ ; calcina a mistura-pó, durante uma hora, a  $1.050^\circ \text{C}$ ; após a calcinação, pressiona a mistura-pó em pequenas pílulas e as sinteriza em temperaturas situadas entre  $1.300^\circ \text{C}$  -  $1.400^\circ \text{C}$ , em atmosfera de  $\text{PbO}$  para compensar as perdas de  $\text{PbO}$  por evaporação.

Tanto o método a como o método b foram por nós utilizados na preparação do nosso composto-fonte mas, em ambos os casos, a análise por raios-X anuncia a presença de

quantidades consideráveis de  $ZrO_2$  (fig. 16), em uma clara evidência de que o  $PbO$  evaporava em virtude das altas temperaturas de sinterização, evaporação esta que não era compensada por parte da atmosfera de  $PbO$ .

M. Forker et al<sup>(29)</sup> notaram, na obtenção do  $PbHfO_3$ , que a alta temperatura de sinterização (no caso 1.200° C) poderia ser compensada por um maior tempo de sinterização a temperaturas bem menores. Usou a temperatura de 780° C, durante 36 horas ininterruptas, para a obtenção do  $PbHfO_3$ .

Seguindo esta idéia preparamos o  $(Pb_{0,925} - Ba_{0,075})Zr(Hf^*)O_3$  como segue:

- misturamos, estequiometricamente,  $PbO + ZrO_2 + BaCO_3$  e mais uma quantidade de cerca de 0,015 Mol-% de  $HfO_2$  ativado; os compostos acima foram misturados vigorosamente em um almofariz de porcelana durante cerca de uma hora e o material resultante foi calcinado, em um cadinho de platina, a 1.050° C, durante cerca de 1,5 horas; após a calcinação, pesamos a mistura e completamos o  $PbO$  evaporado; a mistura foi então pressionada em forma de pílula (mesmas dimensões daquele já descrita), que foi levado ao forno, em um cadinho de platina fechado, durante 40 horas ininterruptas a 850° C.

O espectro de raios-X do material resultante fig. (17) não apresentou evidência de  $ZrO_2$  e coincidiu com o



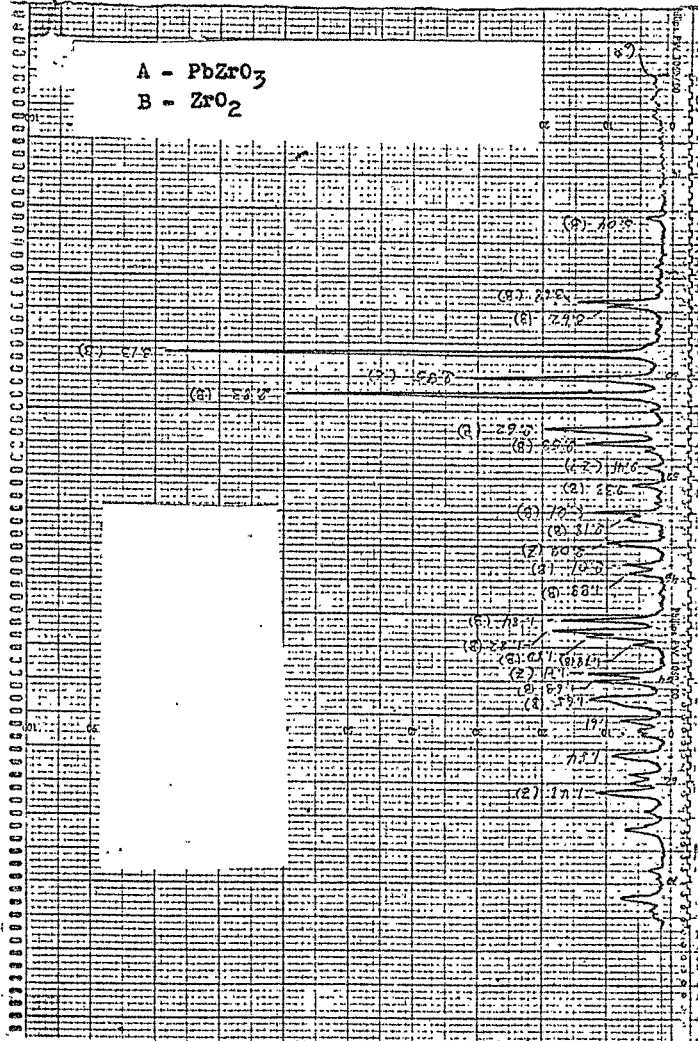


Fig. (16) - espectro de raios-X da mistura  $(\text{Pb}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})\text{ZrO}_3$  com impureza de  $\text{ZrO}_2$

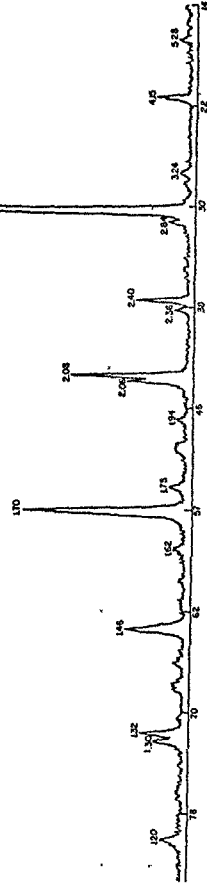


Fig. (17) - espectro de raios-X da mistura ( $\text{PbO}, 0,925\text{-BaO}, 0,075\text{)ZrO}_2$  usada neste trabalho

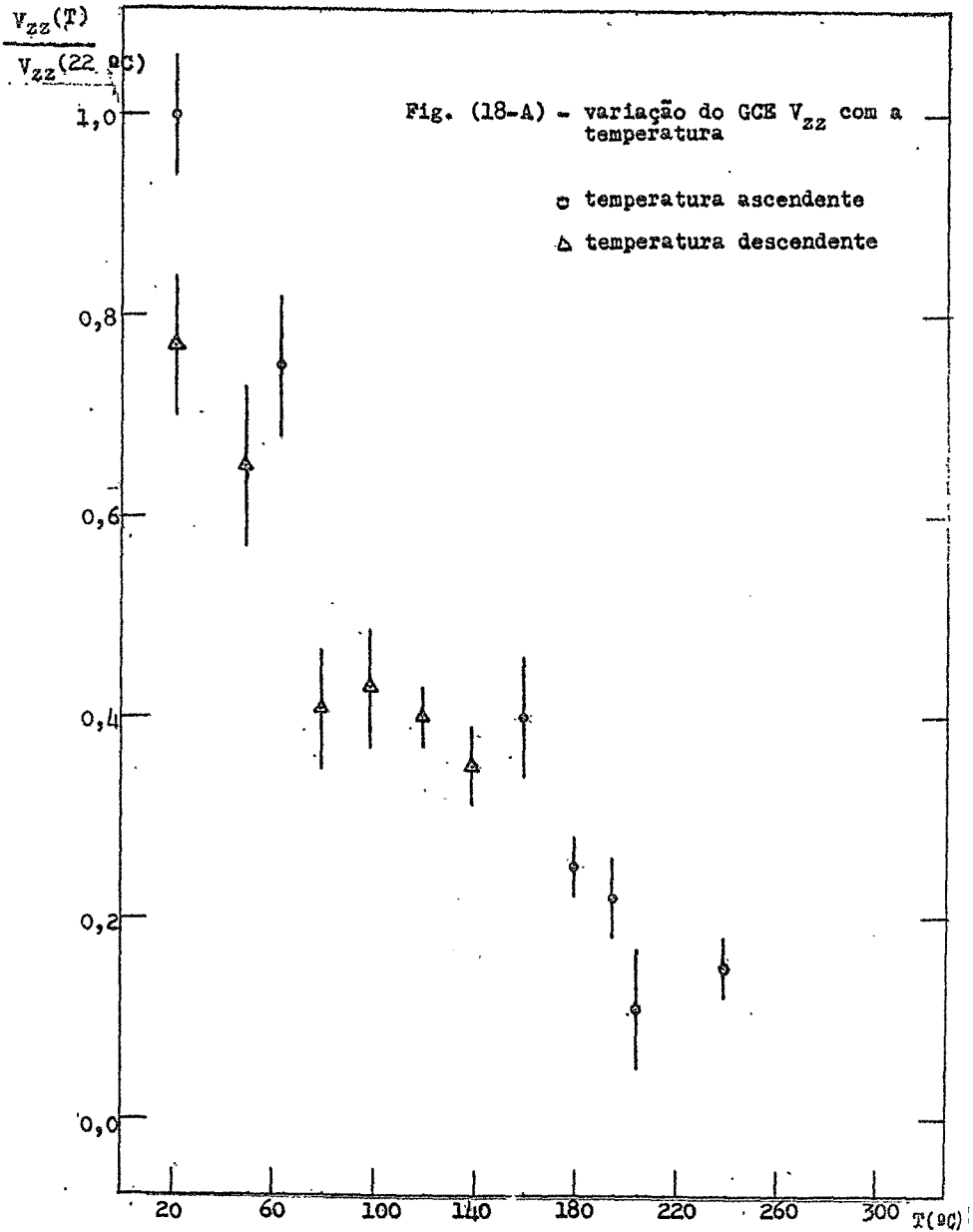
do  $\text{PbZrO}_3$  (fig. 15), o que garante a correção da mistura já que esta tem a mesma estrutura do  $\text{PbZrO}_3$ .

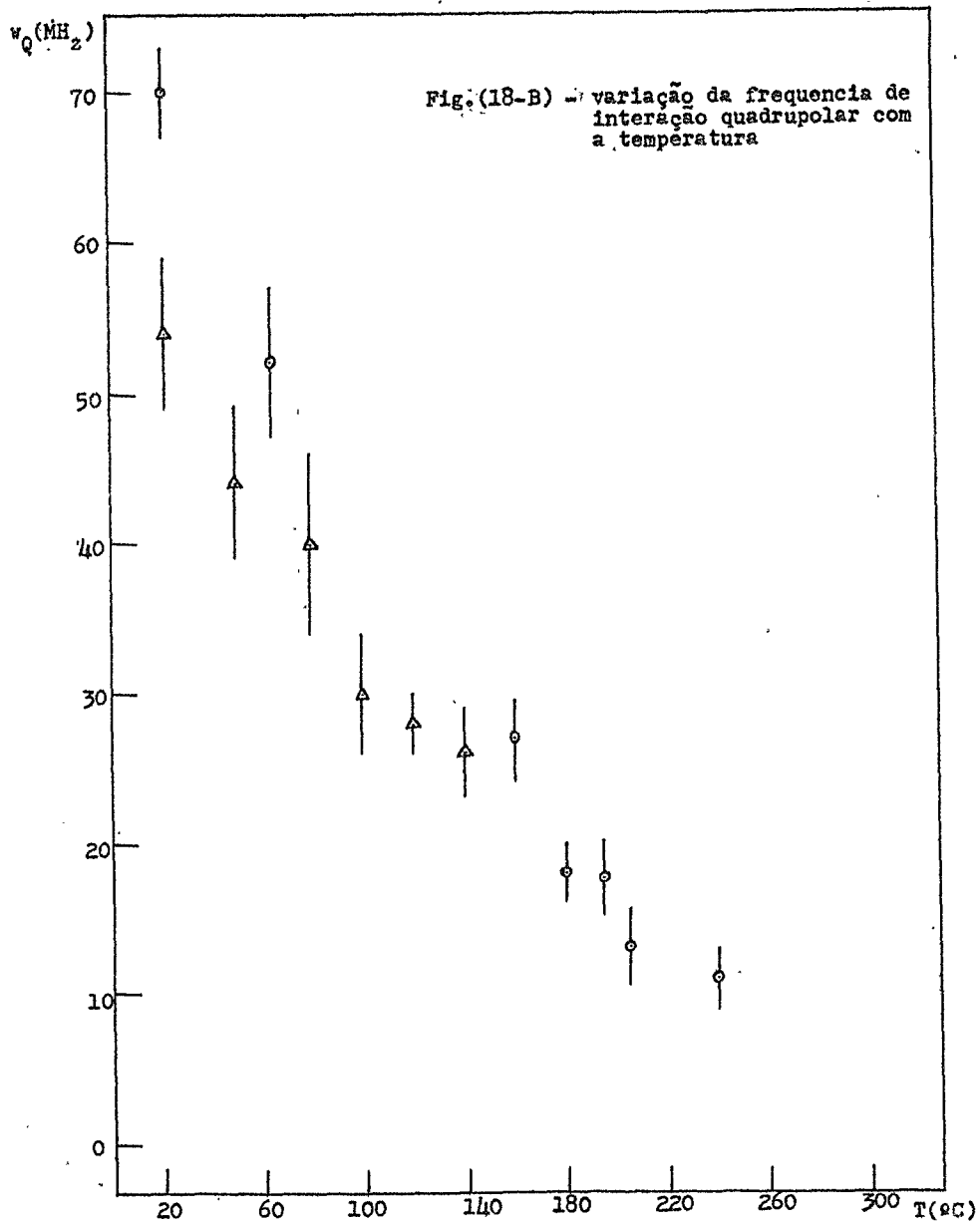
#### IV.4. Resultados Experimentais do $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ .

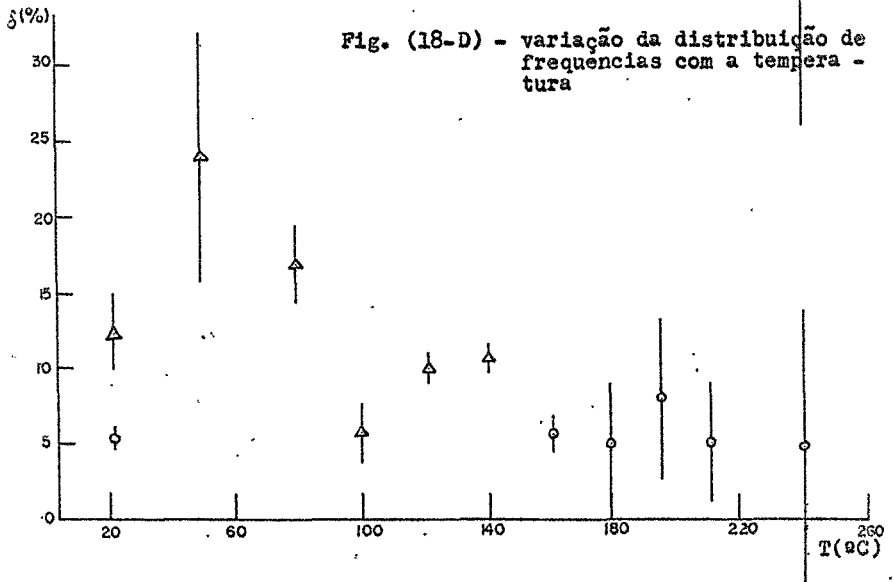
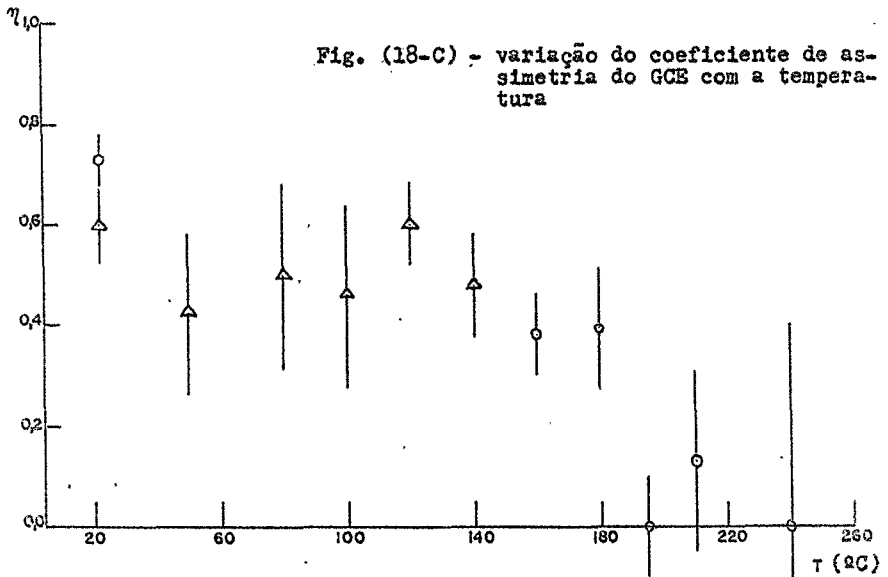
As medidas que obtivemos para os parâmetros da interação quadripolar na mistura  $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$  estão registrados na Tabela IV.1 e representados graficamente nas Figs. (18-A, B, C, D).

#### V. *Discussão sobre os resultados experimentais.*

Segundo os diagramas de fase (fig. 10) e de expansão linear térmica (fig. 19) para a mistura  $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ , poderíamos esperar variações para os valores de GCE, coeficiente de GCE e frequência de interação quadripolar nos pontos de transição da fase, com conseqüente mudança de estrutura cristalina, assim como um ciclo de histerese, com aproximadamente 25° C de largura, para os GCE e frequência de interação quadripolar na região fronteira entre as fases antiferroelétrica e ferroelétrica, respectivamente. Para obter estas informações, realizamos um ciclo de medidas de CADP, em diferentes temperaturas, segundo a ordem indicada na Tabela IV.1.







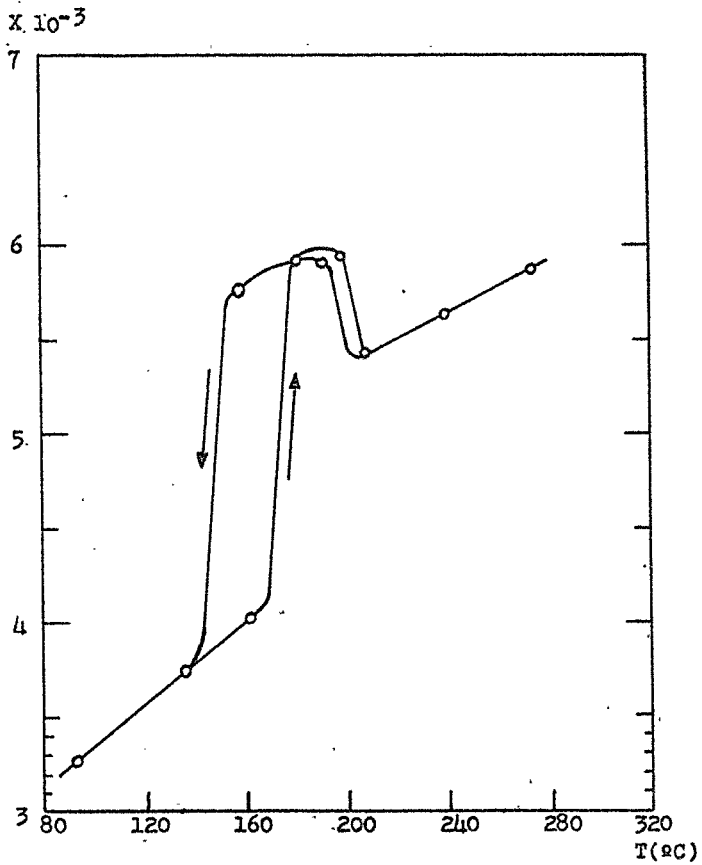


Fig. (19) - ciclo de histerese da mistura  
 $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$

TABELA IV. 1 - MEDIDAS DE INTERAÇÃO QUADRIPOLOAR ELETRÔSTÁTICA NO

 $(Pb_{0,925}^{208} - Ba_{0,075}^{137})ZrO_3$ 

T. (°C)	$\omega_1$ (Mc/seg)	$\eta$	$\omega_0$ (Mc/seg)	$V_{zz}$ ( $10^{17}v/cm^2$ )	$\delta$ (%)
22 (+1)	612,0 ± 14,0	0,73 ± 0,05	69,7 ± 3,1	7,25 ± 0,43	5,4 ± 0,7
160 (+2) †	189,0 ± 08,5	0,375 ± 0,075	27,5 ± 1,9	2,86 ± 0,24	5,6 ± 1,1
180 (+3) †	123,1 ± 07,0	0,375 ± 0,090	17,9 ± 1,6	1,86 ± 0,18	5,03 ± 3,78
195 (+3) †	97,4 ± 07,2	0,0 ± 0,1	16,4 ± 2,0	1,71 ± 0,21	7,6 ± 5,5
205 (+3) †	91,7 ± 06,8	0,13 ± 0,20	14,3 ± 1,4	1,49 ± 0,15	5,0 ± 4,3
240 (+2) †	69,7 ± 17,0	0,00 ± 0,40	10,8 ± 1,9	1,12 ± 0,20	4,56 ± 19,5
140 (+2) †	185,5 ± 09,4	0,48 ± 0,10	25,5 ± 2,1	2,65 ± 0,22	10,7 ± 1,0
120 (+1) †	224,9 ± 06,1	0,60 ± 0,07	28,1 ± 1,6	2,93 ± 0,18	10,0 ± 1,0
100 (+1) †	221,4 ± 12,8	0,46 ± 0,16	30,2 ± 3,5	3,13 ± 0,37	5,3 ± 2,4
80 (+1) †	296,4 ± 18,5	0,49 ± 0,15	39,6 ± 4,9	4,12 ± 0,52	16,8 ± 2,8
50 (+1) †	319,1 ± 21,4	0,43 ± 0,19	44,4 ± 5,8	4,62 ± 0,60	24,4 ± 16,0
22 (+1) †	428,4 ± 14,2	0,60 ± 0,08	53,6 ± 3,9	5,58 ± 0,41	12,7 ± 2,5
160 (+2) †	157,4 ± 13,4	0,42 ± 0,15	21,5 ± 2,3	2,24 ± 0,24	10,0
65 (+1) †	397,0 ± 18,1	0,56 ± 0,08	51,42 ± 5,57	5,35 ± 0,58	15,0 ± 3,6
140 (+1) †	187,14 ± 09,0	0,44 ± 0,10	26,14 ± 1,8	2,72 ± 0,17	14,34 ± 1,6



### V.1. Comentário sobre resultados conhecidos.

Recentemente Forker et al<sup>(37, 38)</sup> publicaram resultados de medidas de interação quadripolar, com variação de temperatura, nos compostos  $PbHfO_3$  e  $PbZrO_3$ . Como um dos componentes da mistura que estudamos é o próprio  $PbZrO_3$  e o outro é um seu isomorfo,  $BaZrO_3$ , poderíamos esperar que a expansão térmica para os parâmetros a, b, c na mistura não fossem muito diferentes daquela no  $PbZrO_3$  e  $PbHfO_3$  puros. Em função disto, os resultados da interação quadripolar na mistura deveriam apresentar as seguintes tendências:

- a). diminuição contínua do GCE na fase pseudo-tetragonal, de 25° C a 170° C, de cerca de 20%, causada pela expansão térmica dos parâmetros de rede; o coeficiente,  $\eta$ , nesta fase, seria  $\sim 0,8$ .
- b). descontinuidade para menos no valor do GCE no ponto da primeira transição de fase (175° C) de cerca de 25%; mudança do valor do coeficiente  $\eta$  causada pela mudança de estrutura cristalina, de pseudotetragonal a romboédrica.
- c). valores constantes para o GCE e coeficiente  $\eta$  no intervalo que vai de 178° C a 205° C, na medida que os três eixos do cristal não variam com a temperatura neste intervalo.
- d). descontinuidade para menos para valores próximos de zero do GCE a  $\sim 250$ ° C e descontinuidade do coeficiente  $\eta$  para valores muito baixos, na medida em que há uma mudança da

estrutura cristalina, de romboédrica a cúbica.

## V.2. Resultados experimentais.

Os nossos resultados experimentais, registrados na Tabela IV.1 e representados graficamente nas figs. (18) concordam, dentro de certos limites, com o que esperávamos:

- a). o valor de GCE na temperatura de 160° C é cerca de 60% menor do que à temperatura de 23° C; como o valor do coeficiente  $\eta$  passa de 0,8 a 23° C para cerca de 0,4 a 160 ° C, a passagem da fase antiferroelétrica (pseudotetragonal) para a fase ferroelétrica (romboédrica) deve ter ocorrido. Este deslocamento do ponto da temperatura de transição pode ser explicado pelo fato de que os microcristais não sejam todos perfeitos ou pelo fato de a percentagem de Ba na mistura ser um pouco inferior a 7,5%. A variação do valor do GCE, quando se passa de 23° C a 160° C, em cerca de 60% para menos pode ser explicada pela expansão termica no intervalo até 160° C e a súbita mudança das dimensões dos parâmetros de rede na temperatura de transição.
- b). o GCE mostra uma tendência a decrescer mais ou menos continuamente a medida que a temperatura aumenta atingindo, a 240° C, um valor que é cerca de 15% do seu valor a 23° C, ou seja, cerca de 40° C além do início da fase cúbica. Tam

bém o coeficiente  $\eta$  decresce para valores em torno de zero. A transição de fase que ocorre a 205º C não aparece tão marcante como aquela a 160º C; contudo, os valores do coeficiente  $\eta$ , próximos de zero, são uma forte evidência de que a simetria atual é cúbica, como seria de esperar. O fato do GCE ainda apresenta valores, em 205º C, que são cerca de 20% do seu valor a 23º C pode ser explicado pela provável imperfeição de uma fração ponderável dos microcristais.

- c). quando a temperatura vai diminuindo, após ter atingido 24º C, ocorre tres fatos que não seriam de se esperar:
1. o GCE e o coeficiente  $\eta$  mantêm os mesmos valores, até 80º C - 100º C, que possuíam a 160º C.
  2. a distribuição de frequencias começa a mostrar valores  $> 15\%$ , para temperaturas  $\leq 100º$  C.
  3. o GCE medido a 23º C, atingida com o descenso da temperatura, não coincide com o valor encontrado na primeira medida, a mesma temperatura.

Uma interpretação possível para o aumento do valor da distribuição de frequencia é a de que a simetria original da rede vai sendo destruída, provavelmente pelo aquecimento contínuo do material, sendo que a medida a 100º C foi realizada cerca de 30 dias após o início deste ciclo de medidas. Co

no segundo, os resultados de Forker et al. para o  $\text{PbZrO}_3$  parece improvável que este composto seja destruído gradualmente por aquecimento contínuo até  $2400^\circ\text{C}$ , há duas possíveis explicações para o fenômeno observado:

1. o  $\text{BaZrO}_3$ , formado a  $850^\circ\text{C}$ , não apresenta uma estrutura suficientemente estável; assim, começa a se decompor em  $\text{BaO}$  e  $\text{ZrO}_2$ , o que daria origem as distribuições de frequência observados. A temperatura de obtenção do  $\text{BaZrO}_3$ , cerca de  $1.300^\circ\text{C}$  <sup>(27, 28)</sup> parece suportar esta explicação; uma análise de raios-X feita após o término do ciclo mostrou a provável existência de  $\text{ZrO}_2$  (fig. 20);
2. os núcleos de Hf ativo deixariam suas posições originais na rede e começariam a migrar, dependendo da temperatura, quando se colocariam em posições intersticiais dentro da rede aumentando, por conseguinte, a distribuição de frequências. Esta explicação, contudo, tem um forte argumento contrário: Shäfer <sup>(39)</sup> não encontrou nenhuma indicação a respeito deste tipo de imigração durante suas medidas no  $\text{BaTiO}_3$ .

#### VI. GCE em cristais usando um modelo de ponto-carga.

O GCE que atua sobre os núcleos atômicos provem de duas contribuições. A primeira é aquela proveniente da ação

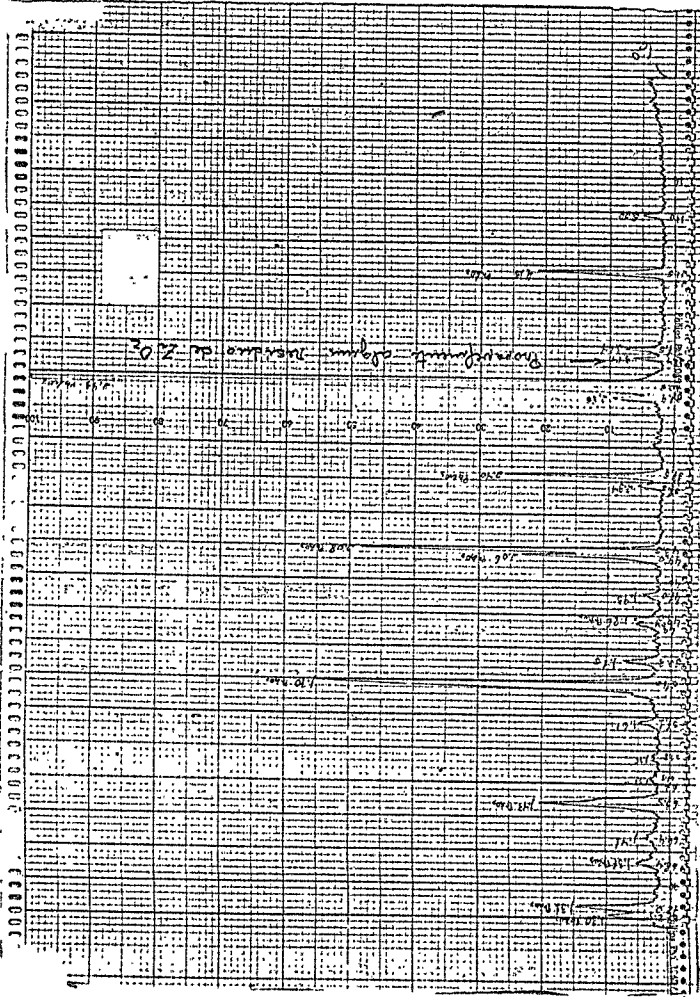


Fig. (20) - espectro de raios-X da mistura (Pb<sub>0,925</sub>-Ba<sub>0,075</sub>)ZrO<sub>3</sub> apos o ciclo de medidas

da coroa eletrônica do próprio átomo; a segunda é consequência da ação dos íons e elétrons da vizinhança dos núcleos no cristal. Quando os íons do cristal tem as suas coroas eletrônicas incompletas (abertas), a contribuição fundamental para o GCE é justamente proveniente dos elétrons não pareados da coroa. Quanto ao "caroço" de elétrons que envolve o núcleo atômico (as camadas completas), na medida em que sofre a ação de um campo de multipolo elétrico, é distorcido de sua simetria esférica em relação ao núcleo, dando origem a um momento elétrico induzido que, por sua vez, dá origem a um campo elétrico secundário. Assim, no núcleo do átomo ou íon em questão, o campo multipolar primitivo será diminuído ou aumentado por ação do campo secundário, dependendo da característica do átomo ou íon.

A ação que o "caroço" eletrônico exerce sobre o núcleo, quando sua simetria não é mais esférica em relação ao mesmo, é considerada através do "fator de blindagem de Sternheimer", que é justamente a relação entre os campos elétricos efetivo e real que atuam no núcleo ou íon. Com este fator o GCE assume o valor:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{CC}$$

Os fatores de Sternheimer foram tabelados por Feinberg et al.<sup>(35)</sup>.

O cálculo dos GCE's é um problema eletrostático pu

ro, em se tratando de um modelo de ponto-carga. O potencial em um determinado ponto da rede é dado pela soma dos potenciais exercidos por toda a vizinhança iônica daquele ponto.

### VI.1. Cálculo do GCE usando um modelo de ponto-carga.

O potencial eletrostático  $V(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$  é obtido através de um somatório das ações que todas as cargas da vizinhança exercem sobre o ponto  $\vec{r}$ :

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i^+|} \quad (6.1)$$

Se considerarmos  $\vec{r}$ , coordenada do átomo de Zr e o ponto onde iremos calcular o GCE, como origem do sistema de coordenadas, então:

$$V(Zr) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r}_i^+|} \quad (6.2)$$

Por dupla diferenciação, não levando em consideração as contribuições dipolares (iônicas e eletrônicas), obtemos as componentes do tensor GCE:

$$V_{,xx}(Zr) = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \sum_i q_i \frac{3x_i^2 - |\vec{r}_i^+|^2}{|\vec{r}_i^+|^5}$$

$$V_{yy}(Zr) = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \sum_i q_i \frac{3y_i^2 - |\vec{r}_i^+|^2}{|\vec{r}_i^+|^5}$$

$$V_{zz}(Zr) = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \sum_i q_i \frac{3z_i^2 - |\vec{r}_i^+|^2}{|\vec{r}_i^+|^5} \quad (6.3)$$

Para o parametro de assimetria teremos, usando a definição:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} = \frac{3 \sum_i q_i (y_i^2 - x_i^2) / |\vec{r}_i^+|^5}{\sum_i q_i (3z_i^2 - |\vec{r}_i^+|^2) / |\vec{r}_i^+|^5} \quad (6.4)$$

As componentes não diagonais do tensor GCE são:

$$V_{xy} = \sum_i q_i \frac{3x_i y_i}{|\vec{r}_i^+|^5} = V_{yx}$$

$$V_{xz} = \sum_i q_i \frac{3x_i z_i}{|\vec{r}_i^+|^5} = V_{zx}$$

$$V_{yz} = \sum_i q_i \frac{3y_i z_i}{|\vec{r}_i^+|^5} = V_{zy} \quad (6.5)$$

As posições dos ions na rede cristalina do  $PbZrO_3$  são bem conhecidas<sup>(21)</sup>, e o problema do cálculo do GCE se resume em estabelecer as cargas em jogo.



## VI.2. Procedimento de soma.

Para o cálculo numérico dos componentes do GCE é útil organizar a soma de uma maneira conveniente. A rede é dividida em células com carga nula, sendo que no caso da perovskita cada célula terá cinco ions com carga  $q_i$  ( $i=1, \dots, 5$ ). As posições das cargas e células são assinaladas com os índices  $i=(i_1, i_2, i_3)$  e  $\lambda=(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ , respectivamente, no sistema de coordenadas dos vetores-base ( $a_1, a_2, a_3$ ) fixados na rede. O vetor que localiza a carga  $q_i$  na célula  $\lambda=0$  é:

$$\vec{r}_i^+ = i_1 \vec{a}_1 + i_2 \vec{a}_2 + i_3 \vec{a}_3, \quad \text{com } 0 \leq (i_1, i_2, i_3) \leq 1$$

O vetor que localiza a célula  $\lambda$  é:

$$\vec{r}_\lambda^+ = \lambda_1 \vec{a}_1 + \lambda_2 \vec{a}_2 + \lambda_3 \vec{a}_3, \quad \text{com } \lambda_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Então, a localização de uma carga  $q_i$  em uma determinada célula é dada por:

$$\vec{r}_{\lambda i}^+ = \vec{r}_\lambda^+ + \vec{r}_i^+$$

E a expressão das componentes do tensor GCE, exemplificando para  $V_{zz}$ , fica sendo:

$$V_{zz}(zr) = \sum_i q_i \frac{3z_i^2 - |\vec{r}_i^+|^2}{|\vec{r}_i^+|^5} + \sum_\lambda \sum_i q_i \frac{3z_{\lambda i}^2 - |\vec{r}_{\lambda i}^+|^2}{|\vec{r}_{\lambda i}^+|^5} \quad (6.6)$$

A linha significa que os índices  $i=(0,0,0)$  e  $\lambda=(0,0,0)$ , simultaneamente, não entram na soma, enquanto que  $i \neq (0,0,0)$  e  $\lambda = (0,0,0)$  entra na soma (1º termo); para  $\lambda \neq (0,0,0)$  e  $i=(0,0,0)$  temos o 2º termo.

### VI.3. Soma sobre cargas.

Geralmente, as somas 6-3,4,5 convergem mal. Em vista disto De Wette<sup>(32)</sup> transformou a soma sobre os pontos da rede de modo a não considerar células com carga total nula, mas subcélulas com cargas mais intensas. Na perovskita, tal procedimento considera cinco sub-células. A transformação leva às equações (8) e (14) da ref. (32), melhorando a convergência em relação a série original. A transformação mais exata e completa considera ainda os momentos elétricos, segundo von Scholl<sup>(33)</sup>.

### VI.4. Unidades de medida e carga.

As unidades de medida e carga que usamos para a obtenção dos resultados numéricos do GCE foram:

comprimento:  $[\text{Å}] = [10^{-8} \text{cm}]$

carga:  $[u \text{ es}] \approx 1/3 \times 10^{-9} [\text{Cb}]$

tensão:  $[u \text{ es Volt}] = [u \text{ es} \times \text{cm}^{-1}] \approx 3 \times 10^2 [\text{volt}]$

momento dipolar: [u es x cm]

GCE: [u es x cm<sup>-3</sup>] = 3 x 10<sup>2</sup> [Volt/cm<sup>2</sup>]

Carga do elétron: [e] = 1,602 x 10<sup>-19</sup> Cb

As cargas dos ions serão:

Pb<sup>2+</sup> : + 2 [e]

Ba<sup>2+</sup> : + 2 [e]

Zr<sup>4+</sup> : + 4 [e]

O<sup>2-</sup> : - 2 [e]

Durante os cálculos as cargas são tomadas em unidades de [e] = 1,602 x 10<sup>-19</sup> Cb, e as distancias em [Å] = 10<sup>-8</sup> cm; em função destas unidades, os resultados obtidos foram multiplicados por 4,854 x 10<sup>14</sup> [u es/cm<sup>3</sup>] ou por 1,4418 x 10<sup>17</sup> [Volt/cm<sup>2</sup>].

#### VI.5. Célula unitária do PbZrO<sub>3</sub>.

A célula unitária do PbZrO<sub>3</sub>, como construída por Sawaguchi et al<sup>(20)</sup> para explicar as linhas-extras que apareciam no espectro de raios-X deste composto, está na fig.(21). A partir dos parametros dimensionais que aparecem nas referencias (20) e (22), determinamos as coordenadas dos átomos da célula unitária em questão, e que vêm especificadas na tabela VI.1 (em unidades de fração de eixo de célula).

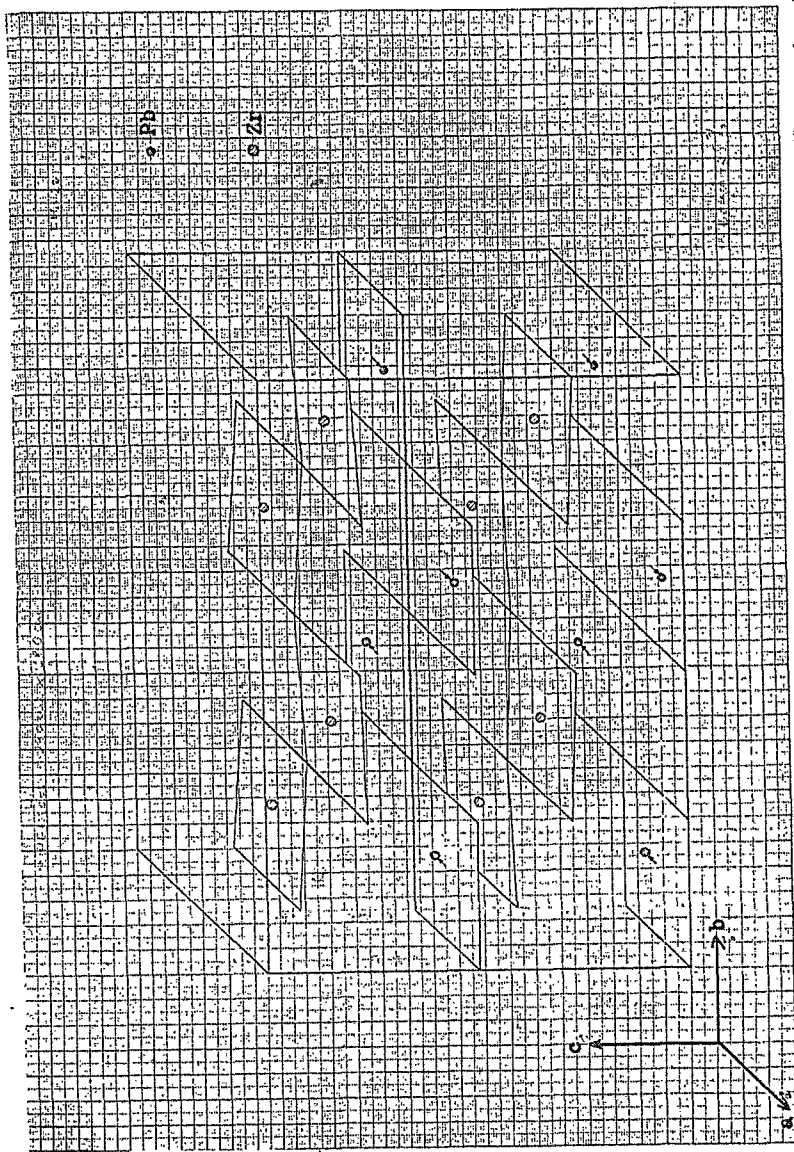
Fig. (21) - celula unitaria do  $\text{PbZrO}_3$ 

TABELA VI.1- Posições dos Átomos na Célula Unitária do  $PbZrO_3$ .

	X	Y	Z		X	Y	Z
Zr <sub>1</sub>	0,486 0,243	0,496 0,124	0,500 0,750	O <sub>12</sub>	0,00 0,00	0,00 0,500	0,600 0,800
Zr <sub>2</sub>	0,486 0,243	0,496 0,124	0,500 0,250	O <sub>13</sub>	0,920 0,960	0,920 0,730	0,500 0,750
Zr <sub>3</sub>	0,743 0,486	0,376 0,504	0,500 0,750	O <sub>14</sub>	0,920 0,460	0,080 0,770	0,500 0,750
Zr <sub>4</sub>	0,743 0,486	0,376 0,504	0,500 0,250	O <sub>15</sub>	-0,040	0,730	0,750
Zr <sub>5</sub>	0,514 0,257	0,496 0,624	0,500 0,750	O <sub>16</sub>	1,00	1,00	0,800
Zr <sub>6</sub>	0,514 0,257	0,496 0,624	0,500 0,250	O <sub>17</sub>	0,500	1,00	0,800
Zr <sub>7</sub>	0,514 0,757	0,504 0,876	0,500 0,750	O <sub>18</sub>	0,500 0,00	0,00 0,00	0,500 0,250
Zr <sub>8</sub>	0,514 0,757	0,504 0,876	0,500 0,25	O <sub>19</sub>	0,00 0,00	0,00 0,00	0,500 0,250
Pb <sub>1</sub>	0,412 0,706	0,508 0,127	0,00 0,500	O <sub>20</sub>	1,040	0,270	0,300
Pb <sub>2</sub>	0,412 0,706	0,508 0,127	0,00 0,00	O <sub>21</sub>	0,080 0,540	0,920 0,230	0,600 0,300
Pb <sub>3</sub>	0,412 0,206	0,492 0,373	0,00 0,500	O <sub>22</sub>	0,080 0,040	0,080 0,270	0,600 0,300
Pb <sub>4</sub>	0,412 0,206	0,492 0,373	0,00 0,00	O <sub>23</sub>	1,00	0,500	0,250
Pb <sub>5</sub>	0,588 0,794	0,508 0,627	0,00 0,500	O <sub>24</sub>	0,00 0,500	0,00 0,500	0,500 0,250
Pb <sub>6</sub>	0,588 0,794	0,508 0,627	0,00 0,00	O <sub>25</sub>	0,00 0,00	0,00 0,500	0,500 0,250
Pb <sub>7</sub>	0,588 0,294	0,492 0,873	0,00 0,500	O <sub>26</sub>	0,920 0,960	0,920 0,730	0,600 0,300
Pb <sub>8</sub>	0,588 0,294	0,492 0,873	0,00 0,00	O <sub>27</sub>	0,920 0,460	0,080 0,770	0,600 0,300
O <sub>1</sub>	0,540 0,270	0,600 0,150	0,960 0,980	O <sub>28</sub>	-0,040	0,730	0,300
O <sub>2</sub>	0,540 0,770	0,400 0,350	0,960 0,980	O <sub>29</sub>	1,00	1,00	0,250
O <sub>3</sub>	0,460 0,230	0,600 0,650	0,960 0,980	O <sub>30</sub>	0,500	1,00	0,250
O <sub>4</sub>	0,460 0,730	0,400 0,850	0,960 0,980	O <sub>31</sub>	0,270	0,150	-0,020
O <sub>5</sub>	0,00 0,500	0,00 0,00	0,600 0,800	O <sub>32</sub>	0,770	0,350	-0,020
O <sub>6</sub>	0,00 0,00	0,00 0,00	0,600 0,800	O <sub>33</sub>	0,230	0,650	-0,020
O <sub>7</sub>	1,040	0,270	0,750	O <sub>34</sub>	0,730	0,850	-0,020
O <sub>8</sub>	0,080 0,540	0,920 0,230	0,500 0,750	O <sub>35</sub>	0,540 0,270	0,400 0,100	0,960 0,480
O <sub>9</sub>	0,080 0,040	0,080 0,270	0,500 0,750	O <sub>36</sub>	0,540 0,770	0,400 0,600	0,960 0,480
O <sub>10</sub>	1,00	0,500	0,700	O <sub>37</sub>	0,460 0,270	0,400 0,600	0,960 0,480
O <sub>11</sub>	0,00 0,500	0,00 0,500	0,600 0,800	O <sub>38</sub>	0,460 0,730	0,600 0,900	0,960 0,480

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

75

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

### VI.6. Cálculo do GCE na mistura $(Pb_x - Ba_{1,0-x})ZrO_3$ .

Para o cálculo do GCE tomamos seis células unitárias de  $PbZrO_3$  (fig. 21) em cada um dos tres eixos coordenados, x-y-z. Ainda segundo a fig. (21) podemos dividir cada célula unitária em dezesseis sub-células; a cada uma destas sub-células fizemos corresponder uma triade  $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ , com  $\lambda_{i_{max}} = 12$ , representada por suas coordenadas. Cada uma destas triades, através de um programa de números aleatórios, gera um número aleatório, e a totalidade dos números gerados distribui-se segundo uma curva de Gauss (fig. 22). Nesta curva de distribuição podemos estabelecer os limites que correspondem a uma determinada percentagem da área total da curva (tabela VI.2).

Para calcular o GCE e uma mistura onde o Ba entra com determinada percentagem, são dados (de entrada do programa) os limites superior e inferior que correspondem àquela percentagem na distribuição de Gauss dos números aleatórios; o programa do cálculo do GCE irá considerar que existem Ba naquelas triades que deram origem a números aleatórios que estão fora dos limites em questão.

As coordenadas do Pb, Zr e O usados no cálculo do GCE são aquelas da tabela VI.1, que são as coordenadas no  $PbZrO_3$  puro.

TABELA VI.2 - Limites Correspondentes às Percentagens na C. Gauss

Limites Usados para (%)	Limite Inferior	Limite Superior	Percentagem Atual Obtida (%)
~ 5,0	0,982	0,930	5,2
~ 10,0	<- 0,84	~+ 0,79	10,0
~ 15,0	0,74	0,65	14,9
~ 20,0	0,66	0,59	19,9
~ 25,0	0,59	0,535	24,8
~ 30,0	0,538	0,466	29,8
~ 35,0	0,495	0,415	34,6
2,5	1,07	1,02	2,8
7,5	0,90	0,85	8,1
12,5	0,79	0,711	12,2
17,5	0,695	0,62	17,5
22,5	0,621	0,57	22,3
27,5	0,569	0,495	27,3
32,5	0,513	0,44	32,7

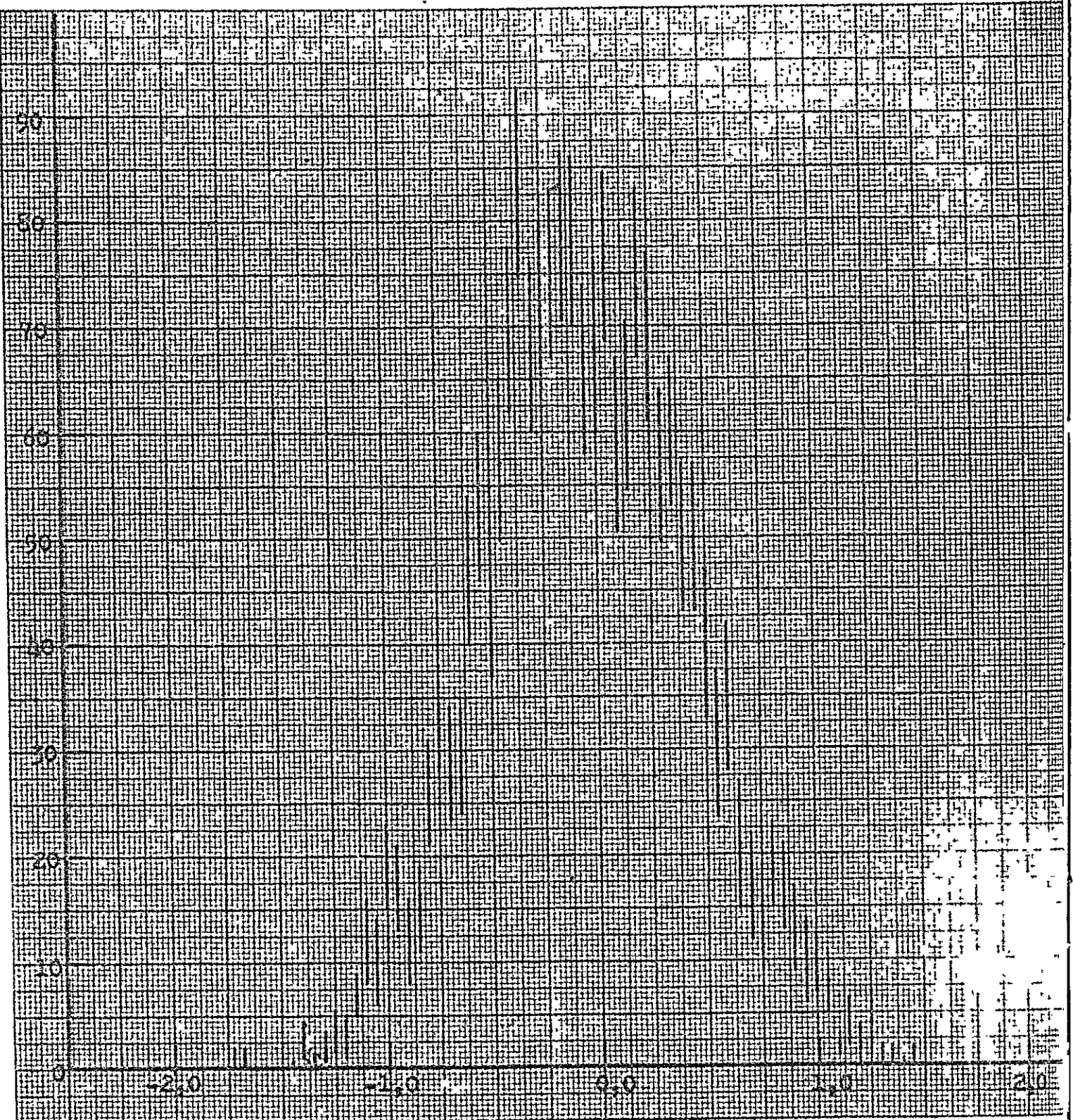


Fig. (22) - curva de Gauss para numeros aleatorios



VI.7. Cálculo do GCE no  $\text{PbZrO}_3$ .

A partir das coordenadas atômicas dadas na tabela VI.1, e utilizando as relações da subseção V.3- calculamos a componente  $V_{zz}$  do tensor GCE que atua sobre o núcleo do Zr, e o coeficiente de assimetria do GCE,  $n$ . Como limite para o cálculo das séries, consideramos tres conjuntos de células unitárias:  $6 \times 6 \times 6$ ,  $4 \times 4 \times 4$ ,  $6 \times 3 \times 6$ ,  $12 \times 12 \times 12$ .

Os valores que obtivemos foram:

$$(V'_{zz})_{4 \times 4 \times 4} = - 0,10559$$

$$(V'_{zz})_{6 \times 3 \times 6} = - 0,10377$$

$$(V'_{zz})_{6 \times 6 \times 6} = - 0,10336$$

$$(V'_{zz})_{12 \times 12 \times 12} = - 0,10299$$

$$n = - 0,518$$

Vemos que a diferença entre os valores do GCE diminuem a medida que aumenta o conjunto limite de células unitárias; em uma evidencia de convergencia satisfatória das séries das subseção V.3. Vamos considerar como valor médio aque le correspondente ao conjunto  $6 \times 3 \times 6$ ; multiplicando-o pelo fator de conversão:

$$\begin{aligned} V'_{zz} \text{PbZrO}_3 &= - 0,10377 \times 1,4418 \times 10^{17} \text{ Volt/cm}^2 = \\ &= - 1,49 \times 10^{16} \text{ Volt/cm}^2, \end{aligned}$$

e incluindo o fator de blindagem de Sternheimer para o

$Ta^{5+} : (1 - \gamma_{\infty}) = 62,2^{(35)}$ , teremos:

$$V_{zz}^{PbZrO_3} = r \cdot 8,96 \times 10^{17} \text{ Volt/cm}^2$$

Comparando com o valor experimental:

$$(V_{zz}^{PbZrO_3})_{exp} = (6,21 \pm 0,34) \times 10^{17} \text{ Volt/cm}^2$$

vemos que o valor calculado difere deste, para mais, em cerca de 30% (valor absoluto). Uma possível causa da discrepância entre os dois valores poderia ser o fato de não termos levado em consideração a influência de dipolos elétricos no cálculo do GCE.

O valor calculado para  $\eta = 0,518$  - apresenta uma diferença para menos em relação ao valor experimental -  $0,82 \pm 0,02$  - de cerca de 60%. Esta diferença pode ser devida a:

- a). não termos levado em consideração a interação de dipolo elétrico.
- b). possíveis imperfeições de rede no  $PbZrO_3$  - como podemos ver na fig. (23), o valor de  $\eta$  sofre uma mudança de 0,5 a 0,9 quando a percentagem de Ba aumenta de 2,5% a 3%. A introdução de uma pequena percentagem de Ba, com os deslocamentos que acarreta nos átomos vizinhos na rede, pode ser encarado como o equivalente a imperfeições da rede no  $PbZrO_3$  puro. E já foi observado<sup>(29)</sup> que o coeficiente  $\eta$  é muito sensível às variações dos parâmetros da rede.

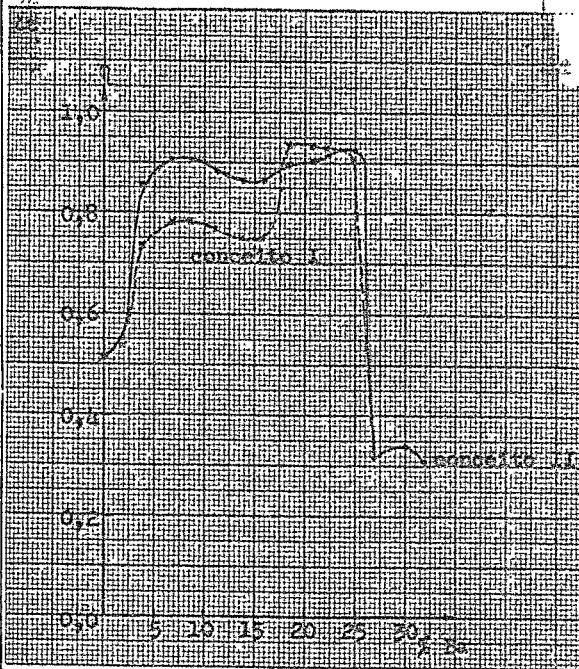


Fig. (23) - variação do coeficiente de assimetria do GCE com variação de % Ba

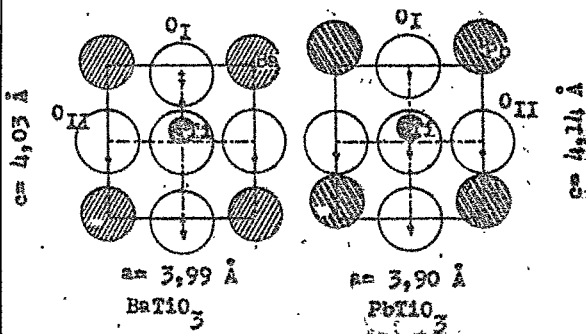


Fig. (24) - deslocamentos:

ion	$\text{\AA}$
<u>BaTiO<sub>3</sub></u>	
O <sub>I</sub> ↓	0,09
O <sub>III</sub> ↓	0,06
Ti↑	0,06
<u>PbTiO<sub>3</sub></u>	
O <sub>I</sub> ↓	0,47
O <sub>III</sub> ↓	0,47
Ti↑	0,17

VI.3. Critérios para deslocamentos de íons no  $(\text{Pb}_x\text{-Ba}_{1,0-x})\text{ZrO}_3$

Até a presente data não existe nenhuma determinação direta de como a substituição de átomos de Pb por átomos de Ba na rede de  $\text{PbZrO}_3$ , em quaisquer proporções, irá influenciar as posições primitivas dos átomos constituintes do  $\text{PbZrO}_3$ . Portanto tivemos de estabelecer critérios, dentro dos limites que as estruturas da mistura permitiam, a que os deslocamentos dos íons na rede deveriam obedecer. Dois critérios foram estabelecidos:

a). critério I para mudanças de posições dos diferentes íons:

Pb: a mistura  $(\text{Pb}_{0,67}\text{-Ba}_{0,33})\text{ZrO}_3$ , em que o Ba entra na razão de 33%, tem uma estrutura cúbica. Então, cada Ba que substitui um Pb na posição  $(1/2, 1/2, 0)$  (fig. 21) irá influenciar os outros dois Pb que não estão nesta posição. Como haverá seis átomos de Pb em torno de cada átomo de Ba, a uma distância aproximada de  $4,1 \text{ \AA}$  do Ba, os deslocamentos originais de cada um destes seis átomos de Pb - cerca de  $(\pm 0,088; 0,0080; 0,0)$  - deverá decrescer em cerca de 33%, ou seja, passar a  $(\pm 0,058; \pm 0,0053; 0,0)$ .

Usando o mesmo tipo de critério de deslocamento para os demais íons da mistura, podemos construir a tabela VI.3.

TABELA VI.3- Deslocamento dos Ions de suas Posições na Mistura ( $Pb_{0,56} - Ba_{0,33} Zr_{0,3}$ )

	Deslocamento no $PbZrO_3$	Deslocamento na Mistura
Pb	$\pm 0,088$ ; $\pm 0,0080$ ; 0,00	$\pm 0,058$ ; $\pm 0,0053$ ; 0,00
Zr	$\pm 0,014$ ; $\pm 0,0040$ ; 0,00	$\pm 0,009$ ; $\pm 0,0025$ ; 0,00
O <sub>I</sub>	$\pm 0,040$ ; $\pm 0,100$ ; $\pm 0,040$	$\pm 0,010$ ; $\pm 0,025$ ; $\pm 0,010$
O <sub>II</sub>	$\pm 0,080$ ; $\pm 0,080$ ; $\pm 0,100$	$\pm 0,020$ ; $\pm 0,020$ ; $\pm 0,025$
O <sub>III</sub> e O <sub>IV</sub>	0,00; 0,00; $\pm 0,10$	0,00; 0,00; $\pm 0,025$

b). critério II para mudança de posição dos diferentes ions.

Em um segundo critério para estabelecer os deslocamentos dos ions na mistura  $(Pb_x-Ba_{1,0-x})ZrO_3$ , consideramos os deslocamentos dos oxigenios e titânio relativos ao Ba e Pb nos compostos  $BaTiO_3$  e  $PbTiO_3$ , que são isomorfos ao  $PbZrO$ ; os deslocamentos nos titanatos já foram determinados (figs. 24-A,B) <sup>(15)</sup>:

$O_{II}$  (plano de Ti) +  $O_2, O_3, O_4$  do  $PbZrO_3$

$O_I$  (plano de Pb, Ba) +  $O_1$  do  $PbZrO_3$

Com os valores acima, estabelecemos as relações de deslocamento:

$O_I$ : deslocamento no  $BaTiO_3$  equivale a 19% aquele no  $PbTiO_3$

$O_{II}$ : deslocamento no  $BaTiO_3$  equivale a 12,7% aquele no  $PbTiO_3$ .

Ti: deslocamento no  $BaTiO_3$  equivale a -30% aquele no  $PbTiO_3$ .

Pb: mantem a mesma relação do  $PbZrO_3$ .

Os valores calculados para o GCE's e coeficientes  $\eta$  de assimetria para ambos os critérios, para diferentes concentrações de Ba a temperatura ambiente, estão nas tabelas VI.4 e VI.5.

Nas figs. (25) e (23) estão representados os GCE's e

TABELA VI.4- Resultados para as Componentes do GCE em Função da % Ba - Conceito I

% Ba	V <sub>xx</sub>	V <sub>yy</sub>	V <sub>zz</sub>	V <sub>zz</sub> /V <sub>zz</sub> (08)	η
0,0	0,02499	0,07873	- 0,10370	1,00	0,518
2,8	0,02456	0,07843	- 0,10297	0,9929	0,523
5,2	0,02580	0,07757	- 0,10334	0,9965	0,501
8,1	- 0,00806	- 0,11142	0,11950	1,1524	0,865
10,0	- 0,00788	- 0,11101	0,11889	1,1465	0,867
12,2	- 0,00803	- 0,11074	0,11877	1,1453	0,863
14,9	- 0,00723	- 0,11239	0,11962	1,1535	0,879
17,8	- 0,01709	- 0,02092	0,03802	0,3666	0,101
19,9	- 0,01505	- 0,02323	0,03832	0,3695	0,213
22,3	0,00629	0,02863	- 0,03491	0,3366	0,640
24,8	0,00735	0,02707	- 0,03440	0,3317	0,573
27,3	0,00516	0,02881	- 0,03394	0,3273	0,697
29,8	0,00436	0,02811	- 0,03247	0,3191	0,731
32,7	0,00454	0,03013	- 0,03463	0,3339	0,739
34,6	0,00388	0,03155	- 0,03539	0,3412	0,782

TABELA VI.5- Resultados para as Componentes do GCE em Função da % Ba - Conceito II

% Ba	V <sub>xx</sub>	V <sub>yy</sub>	V <sub>zz</sub>	V <sub>zz</sub> /V <sub>zz</sub> (%)	n
0,0	0,02499	0,07873	- 0,10370	1,00	0,518
2,8	0,02450	0,07840	- 0,10289	0,9922	0,524
5,2	0,02594	0,007768	- 0,10357	0,9988	0,499
8,1	- 0,01614	- 0,12140	0,13755	1,3264	0,765
10,0	- 0,01585	- 0,12096	0,13684	1,3196	0,768
12,2	- 0,01601	- 0,12068	0,13669	1,3181	0,766
14,9	- 0,01481	- 0,12287	0,13768	1,3277	0,785
17,8	- 0,01948	- 0,02822	0,04774	0,9604	0,183
19,9	- 0,01836	- 0,03092	0,04931	0,4755	0,255
22,3	0,00906	0,02644	- 0,03549	0,3422	0,490
24,8	0,00933	0,02567	- 0,03497	0,3372	0,467
27,3	0,00305	0,03026	- 0,03328	0,3209	0,818
29,8	0,00156	0,03049	- 0,03203	0,3088	0,903
32,7	0,00193	0,03201	- 0,03391	0,3270	0,917
34,6	0,00083	0,03380	- 0,03462	0,3338	0,952



coeficientes de assimetrias do GCE calculados segundo os critérios I e II para concentrações crescentes de Ba até 35%, a temperatura de 22° C (ambiente).

O diagrama de fases da mistura (Pb-Ba)ZrO<sub>3</sub> a temperatura ambiente, (fig. 10), segue a trajetória: antiferroelétrica (até ~ 18% Ba) - ferroelétrica (18% Ba - 33% Ba) - paraelétrica (acima de 33% Ba). Os valores calculados apresentam, por sua vez, variações notáveis a 7,5% Ba e 17,5% Ba para o GCE e 7,5%, 17,5% e 27,5% Ba para o coeficiente  $\eta$ . No entanto, nem o GCE nem o coeficiente  $\eta$  se anulam na fase paraelétrica, o que seria de esperar para uma simetria esférica onde  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ ; o coeficiente  $\eta$  mostra, inclusive, um estranho crescimento por volta de 30% de Ba. Em função das distorções na rede de PbZrO<sub>3</sub>, que a intromissão de impurezas de Ba podem acarretar, os cálculos de GCE e  $\eta$  só teriam validade para pequenas percentagens de impureza de Ba, até 5% ou 7%, pois uma maior concentração deveria levar em conta a interação entre os átomos de Ba que já não estariam muito distantes um do outro na rede. Finalmente, a própria maneira de considerar as posições dos Ba aleatoriamente dentro das triades, pode fazer com que tenhamos, em uma região da rede, átomos de Ba em triades vizinhos e outra região onde não haja átomos de Ba, ou seja, a distribuição de átomos de Ba pode não ser uniforme.

VI.9. Critérios para a expansão térmica dos parâmetros de rede da mistura  $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ .

Com o objetivo de explicar as variações com a temperatura do GCE,  $V_{ZZ}$ , e do coeficiente de assimetria do GCE,  $\eta$ , consideramos a expansão térmica dos parâmetros de rede. O conceito utilizado para estas expansões foi o seguinte:

a). os pontos onde ocorrem as transições de fase são aqueles do diagrama de fase para a mistura em questão, ou seja:

fase antiferroelétrica  $\xrightarrow{175^\circ\text{C}}$  fase ferroelétrica  
 fase ferroelétrica  $\xrightarrow{205^\circ\text{C}}$  fase paraelétrica

b). para a variação das dimensões dos parâmetros de rede com a temperatura utilizamos os valores referentes ao  $\text{PbZrO}_3$ , fig. (7)<sup>(15)</sup>; neste caso, o coeficiente de expansão térmica para o eixo-C, até  $170^\circ\text{C}$ , foi calculado como sendo:

$\alpha_c = 2,77 \times 10^{-5} [^\circ\text{C}]^{-1}$ ; até esta temperatura, os parâmetros a e b permanecem praticamente constantes.

c). para descrever as descontinuidades dos parâmetros de rede nos pontos de transições de fase, a  $175^\circ\text{C}$  e  $205^\circ\text{C}$ , usamos os valores já obtidos para o  $\text{PbHfO}_3$  naquelas temperaturas<sup>(15)</sup>: no ponto de transição a  $175^\circ\text{C}$ , os parâmetros a e b ficam sendo 0,99935 da dimensão anterior a transição e o parâmetro c cresce de um fator 1,00267; no ponto de transição a  $205^\circ\text{C}$ , os parâmetros a e b diminuem de um fator 0,998724 e o parâmetro c cresce de um fator 1,005576.

d). finalmente, a partir do ponto correspondente a  $205^\circ\text{C}$ , os

parametros a, b, c crescem igualmente segundo o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_{a,b,c} = 1,135 \times 10^{-5} [^{\circ}\text{C}]^{-1}$ .

. Os valores assim calculados estão na tabela VI.6 e representados graficamente na fig. (26).

#### VI.10. Discussão sobre os Resultados dos Cálculos do GCE em Função da Temperatura.

Como podemos constatar, os resultados calculados para o GCE, como função da temperatura segundo o critério exposto acima (tabela VI.6; fig. 26), não concordam com os resultados obtidos experimentalmente (tabela IV.1; fig. 18-A); o decrescimo do GCE durante a fase antiferroelétrica, constatado experimentalmente, é muito mais acentuado do que aquele calculado; o mesmo ocorre para a fase ferroelétrica. Quanto ao coeficiente de assimetria do GCE há uma concordancia um pouco melhor na tendencia dos resultados. De qualquer maneira, tanto no primeiro como no segundo casos, a concordancia entre os valores experimentais e os calculados não é satisfatória. Como razões para que tal acontecesse poderiam ser apontados:

- a). alterações internas no composto-fonte durante o tempo de medida (cerca de 2 meses),
- b). a não existência, até a presente data, de dados sobre as dimensões dos parametros de rede e angulos na fase ferroelétrica (romboédrica) para a mistura  $(\text{Pb}_{0,925}\text{-Ba}_{0,075})\text{ZrO}_3$ .

TABELA VI.6 - Resultados para o GCE em Função da Temperatura

T (°C)	V <sub>xx</sub>	V <sub>yy</sub>	V <sub>zz</sub>	V <sub>zz</sub> (T)/V <sub>zz</sub> (22°C)	n
22	0,02474	0,07905	- 0,10377	1,00	0,523
30	-	-	- 0,10314	0,9939	0,527
50	0,02416	0,07858	- 0,10270	0,9897	0,530
70	0,02374	0,07827	- 0,10201	0,9830	0,535
90	0,02333	0,07796	- 0,10129	0,9761	0,539
110	0,02295	0,07768	- 0,10060	0,9695	0,544
130	0,02254	0,07737	- 0,09989	0,9627	0,549
150	0,02214	0,07707	- 0,09919	0,9559	0,554
170	-	-	- 0,09445	0,9102	0,589
175	-	-	- 0,08709	0,8393	0,6548
205	-	-	- 0,07983	0,7693	0,7342
250	-	-	- 0,07969	0,7679	0,7342

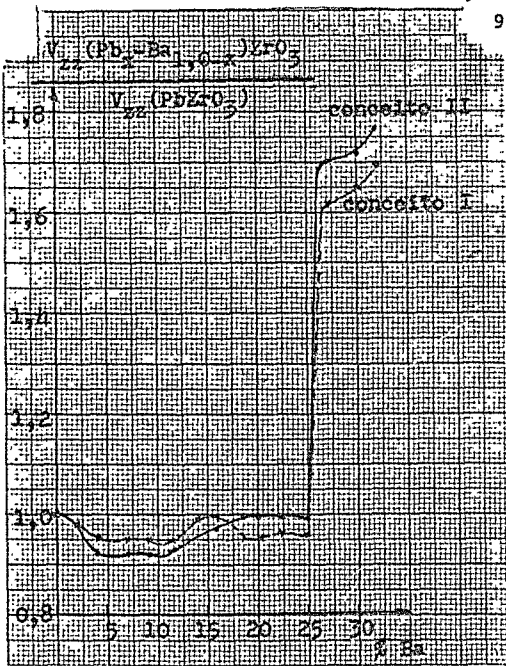
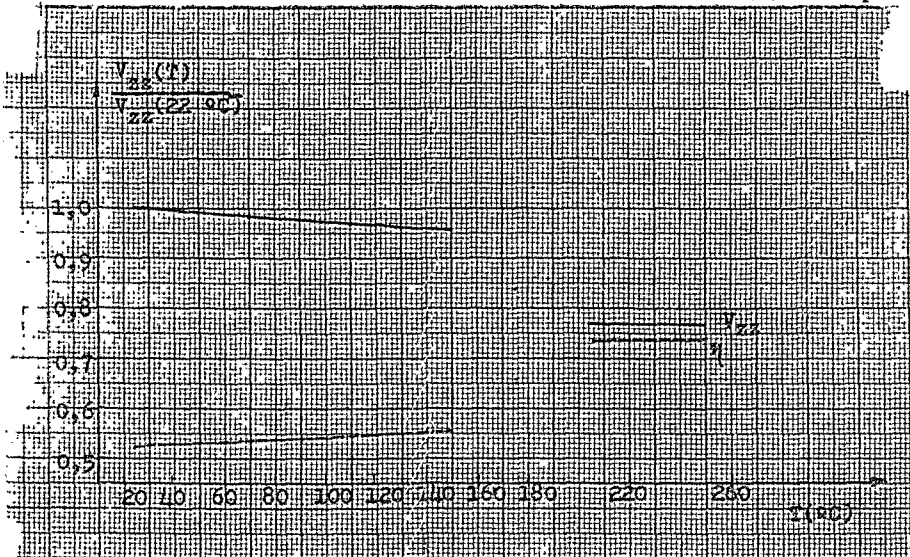


Fig. (25) - variação do GCE  $V_{zz}$  com % Ba

Fig. (26) - variação do GCE  $V$  e do coeficiente de assimetria do GCE com a temperatura



REFERENCIAS

1. R.M.Steffen e H.Frauenfelder - "Perturbed Angular Correlations", editado por E.Karlsson, E.Mathias e K.Siegbahn (North Holland Publishing Company, 1969) capítulo I.
2. Kurt Alder - Helvetica Physica Acta 25 (1952) 235.
3. Kurt Alder - Physical Review 84 (1951) 369.
4. A.Abragam e R.V.Pound - Phys. Rev. 92 (1953) 943.
5. K.Alder, H.Albers-Schöenberg, E.Heer e T.B.Novey - Helvetica Physica Acta 26 (1953) 761.
6. K.Alder, E.Mathias, W.Schneider e R.M.Steffen - Phys. Rev. 129 (1963) 1199.
7. E.Mathias, W.Schneider e R.M.Steffen - Phys. Letters 4 (1963) 41.
8. R.M.Steffen - Advances in Physics 4 (1955) 293.
9. K.Alder e R.M.Steffen - Ann. Rev. Nucl. Sci. 14 (1964).
10. E.Heer e T.B.Novey - Solid State Physics, 9 (1959) 199, editado por F.Seitz e D.Turnbull (Academic Press In. New York).
11. Pedro da Rocha Andrade - Interações quadripolares e Relaxação Nuclear em Sólidos pela Correlação Angular gama-gama, tese apresentada à Fac. de Filosofia da U.F.R.G.S. para obtenção do título de Doutor em Ciências, em 1968.
12. H.Frauenfelder e R.M.Steffen - "Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy" - capítulo XIX, editado por K.Siegbahn (North Holland Publ. Co. Amsterdam, 1964).
13. E.Mathias, W.Schneider e R.M.Steffen - Arkiv för Fisik 24 (1963) 97.

14. R. Béraud, I. Berkes, J. Dannière, G. Marest et R. Rugny - Nuclear Instr. and Methods 69 (1969) 41.
15. Werner Känzig - "Ferroelectrics and Antiferroelectrics", editado pela Academic Press, N. York and London, do vol. 4 de S.S. Physics, editado por F. Seitz e D. Turnbull, 1957.
16. Helen D. Megaw - "Ferroelectricity in Crystals" - editado por Methuen & Co. Ltd. London, 1957
17. I. S. Zheludev - "Physics of Crystalline Dielectrics" - editado por Plenum Press, N. York, London; 1971, vol. 1 e 2.
18. E. Fatuzzo e W. J. Merz - "Ferroelectricity" - editado por E. P. Wohlfarth para Selected Topics in S.S. Physics; North Holland Publishing Company, 1967.
19. C. Kittel - Physical Review 82 (1951) 729.
20. E. Sawagushi et al. - Physical Review 83 (1951) 1078.
21. F. Jona et al. - Physical Rev. 105 (1957) 849.
22. G. Shirane - Physical Review 86 (1952) 219.
23. L. Mayer et al. - Zeitschrift für Physik 177 (1964) 28.
24. F. K. McGowan et al. - Physical Review 109 (1958) 901.
25. R. E. Bell - "Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy" - cap. XVIII(I), editado por K. Siegbahn (North Holland publ. Co. Amsterdam).
26. A. A. Westenberg et al. - Chemical Abstracts 68 (1968) Pag. 3279; verbete nº 33626R.
27. G. Shirane et al. - Acta Crystallographica 7 (1954) 203, parte 2.
28. S. Roberts - Journal of the American Chemical Society 33 (1950) 63.

29. M.Forker et al. - preprint - The internal EFG in anti-ferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  studied by PAC.
30. Table of F-coefficients - Ferentz and Rosenzweig (ANL-5324).
31. E.U.Condon, G.H.Shortley - "Theory of Atomic Spectra", ed. por Cambridge Univ. Press, 1967.
32. F.W.de Wette - Physical Review 123 (1961) 103.
33. C.A.Sholl - Proceedings of the Physical Society 87 (1966), 897.
34. Manfred Forker et al. - Nuclear Instru. and Methods 69 (1969) 197.
35. F.D.Feiock e W.R.Johnson - Physical Review 187 (1969) 39.
36. G.Shirane et al. - Physical Review 91 (1953) 815.
37. M.Forker et al. - Study of the electric quadrupole interaction in antiferroelectric  $\text{PbHfO}_3$  by PAC and Möss. Spect. (Preprint).
38. M.Forker et al. - Zeitschrift für-Physik 255 (1972) 196.
39. G.Schäfer - Elektrostatistische Hyperfeinwechselwirkung von Tantal und Hafnium-Ionen in der Ferroelektrischen Kristallen Barium und Bleititanat (Tese de Doutoramento - 1972).
40. C.Kittel - "Introduction to Solid State Physics", ed. por John Wiley & Sons, Inc. 3<sup>rd</sup> edition (1966).