



**APLICAÇÃO DA CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA AO ESTUDO
DA PEROVSKITA DE CdTiO_3 IMPURIFICADA COM Hf**

Sylvio Dionysio de Souza

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 155
IEA - DT - 155**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach -- Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**APLICAÇÃO DA CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA AO ESTUDO
DA PEROVSKITA DE $CdTiO_3$ IMPURIFICADA COM Hf**

Sylvio Dionysio de Souza

Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Área de Concentração Tecnologia Nuclear. Orientador Prof. Dr. F. C. Zawislak. Apresentada e defendida em 22 de junho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO – BRASIL**

INIS Categories and Descriptors

PEROVSKITE: Perturbed angular correlation

CADMIUM OXIDES: Perturbed angular correlation

CADMIUM OXIDES: Quadrupole moments

PEROVSKITE: Electric fields

SUMÁRIO

	Página
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	
NOÇÕES DE CORRELAÇÃO ANGULAR	2
I.1 – Introdução	2
I.2 – Correlação Angular não Perturbada	2
I.3 – Correlação Angular Perturbada (CAP)	5
I.4 – Interações Quadrupolares Elétricas pela CAP	6
I.5 – Interações de Quadrupolo Elétrico Nuclear	6
CAPÍTULO II	
BREVE ESTUDO DAS PEROVSKITAS	12
II.1 – Introdução	12
II.2 – Definição e Tipos	13
II.3 – Propriedades e Aplicação	14
II.4 – Técnicas Usadas no Estudo das Perovskitas	16
CAPÍTULO III	
O ARRANJO EXPERIMENTAL	17
III.1 – Introdução	17
III.2 – O Sistema para Preparação de Ligas e Compostos	17
III.2.1 – O Sistema de Alto-Vácuo	17
III.3 – Calibração do Sistema Para Ligas e Compostos	19
III.4 – O Equipamento para Medidas de Correlação Angular	20
III.5 – Confeção e Análise da Amostra de $\text{Cd}(\text{Ti}_{0,99}\text{Hf}_{0,01})\text{O}_3$	25
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA INTERPRETAÇÃO	25

IV.1 – Introdução	26
IV.2 – O Ta^{181} como Núcleo de Prova Radioativo	27
IV.3 – A Aplicação da Técnica de CAP	27
IV.4 – Medidas de CAPD em $(CdTiO_3)$ 1%Hf e Seus Resultados	31
IV.5 – Discussão e Interpretação dos Resultados	38

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	51
------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
----------------------------------	----

APLICAÇÃO DA CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA AO ESTUDO DA PEROVSKITA DE CdTiO₃ IMPURIFICADA COM Hf

Sylvio Dionysio de Souza

RESUMO

A interação quadrupolar estática do Ta¹⁸¹ no titanato de cádmio policristalino no sítio do titânio foi medida usando a técnica de correlação angular perturbada diferencial (CAPD).

Os dados à temperatura ambiente foram analisados em termos de frequências quadrupolares que correspondem a dois sítios distintos para o núcleo de Ta¹⁸¹. Os respectivos gradientes de campo elétrico (GCE) e seus parâmetros de assimetria são $|V_{zz}|_A = 4,98 \times 10^{17}$ V/cm², $\eta_A = 0,85$ e $|V_{zz}|_B = 3,69 \times 10^{17}$ V/cm², $\eta_B = 0,58$. As medidas realizadas à 196°C mostram resultados similares, indicando não haver transição de fase acompanhando uma grande mudança na geometria do cristal, no intervalo de temperatura estudado.

Os resultados à temperatura ambiente são comparados com o GCE calculado para um modelo de carga pontual e para os dois grupos espaciais conhecidos para o CdTiO₃, que são Pc2₁n e Pcmn (2). Notamos uma maior sensibilidade do núcleo de prova para a distribuição de cargas quando no sítio do Ti do que quando no sítio do Cd.

INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos várias técnicas tem sido aplicadas no estudo de cristais ferroelétricos e anti-ferroelétricos tipo perovskita. O CdTiO₃ pertence a este grupo e suas propriedades tem sido investigadas por técnicas como: Difração de raio-X^(23,30), dependência da constante dielétrica com a temperatura e com a pressão⁽²⁸⁾ e espectroscopia do infra-vermelho⁽²⁴⁾.

Resultados recentes mostram que técnicas tipo Efeito Mössbauer e Correlação Angular Perturbada Diferencial (CAPD) são muito úteis na investigação de propriedades microscópicas das perovskitas, tais como transição de fase, distribuição de cargas, etc. e inclusive na investigação da própria estrutura do cristal. Assim, é de grande interesse o conhecimento do gradiente de campo elétrico interno (GCE) pois ele reflete a distribuição microscópica das cargas e sua determinação em função de temperatura fornece informações importantes sobre o cristal.

Recentemente foram publicadas algumas medidas, obtidas pelo método da CAPD, de interações estáticas de átomos introduzidos como impureza no sítio do titânio em rede ferroelétrica de BaTiO₃ e PbTiO₃, os quais cristalizam na estrutura tipo perovskita^(4,15,18,36). Em particular foram feitas, também recentemente, medidas de interações quadrupolares no sítio do Cd¹¹¹ em CdTiO₃⁽³⁾.

O objetivo deste trabalho é estender o estudo das interações quadrupolares para átomos de impureza no sítio do Ti em CdTiO₃. Com este objetivo projetamos um sistema para confecção de ligas e compostos (seção II.2), onde a perovskita policristalina CdTiO₃ foi preparada com impureza de Hf (1% atômico), segundo o método descrito na seção III.5.

O núcleo de prova radioativo foi obtido pela irradiação de HfO₂ no reator do IEA. O Hf¹⁸¹ é formado pela reação (n, γ), o qual decai por emissão β^- para os níveis do Ta¹⁸¹ (T_{1/2} = 42,5 d).

* Aproveito esta publicação em homenagem⁽¹⁹⁷²⁾.

Medimos então a função correlação angular perturbada para a cascata gama-gama de 133-482 keV no Ta^{181} que fornece diretamente a interação quadrupolar nuclear elétrica do estado a 482 keV de meia vida $T_{1/2} = 10,6$ nseg. Como o momento de quadrupolo elétrico deste estado é conhecido, a partir dos resultados experimentais extrai-se o gradiente de campo elétrico atuando sobre o Hf introduzido como impureza no sítio do Ti. Estas medidas foram realizadas em um espectrômetro gama (seção III.4), automático.

Os resultados obtidos foram discutidos em termos dos grupos espaciais $Pc2_1n$ e $Pcmn$ (2), determinados por difração de raio-X⁽²³⁾ para o $CdTiO_3$, donde concluímos a existência dos dois tipos de estruturas na amostra estudada. Estes resultados diferem dos que foram obtidos para o sítio do Cd conforme medidas anteriores na mesma perovskita⁽³⁾. Entretanto, acreditamos que as medidas no sítio do Ti representam uma maior sensibilidade da ponta de prova devido ao fato da distribuição de oxigênios estar mais próxima deste sítio do que do sítio de Cd.

CAPÍTULO I

NOÇÕES DE CORRELAÇÃO ANGULAR

I.1 – Introdução

A formulação teórica do fenômeno das correlações angulares foi estabelecido em 1940⁽¹⁹⁾ e em 1946 esse estudo foi estendido para núcleos sujeitos a perturbação por campos extranucleares⁽¹⁶⁾. Contudo, foi somente em 1947 que se obteve a primeira evidência experimental^(8,41) da correlação angular entre dois raios γ emitidos sucessivamente por um mesmo núcleo. Em 1951 a teoria da correlação angular foi desenvolvida empregando-se o tratamento que hoje é usual, isto é, a álgebra de Racah⁽¹¹⁾.

A técnica de correlação angular foi usada inicialmente somente em espectroscopia nuclear na determinação de parâmetros nucleares, tais como spin dos níveis, multipolaridade das transições gama, momentos magnéticos de estados nucleares excitados, etc, que são de grande importância para a elucidação da estrutura do núcleo⁽²²⁾. Com o aparecimento de detectores de cintilação (NaI(Tl)) com boa resolução em tempo e depois os detectores de estado sólido tipo Ge(Li), de alta resolução em energia, a técnica de correlação angular sofreu um grande avanço⁽²⁵⁾. Atualmente esta técnica é usada com muito sucesso em física do estado sólido e podemos então considerar que a correlação angular perturbada é um método geral, e não simplesmente um ramo específico da espectroscopia nuclear.

I.2 – Correlação Angular não Perturbada

Tomemos como exemplo um núcleo excitado que decai por emissão de dois raios gama sucessivos. Existe uma dependência angular entre a direção da radiação gama emitida e o spin do núcleo emissor e assim uma correlação angular entre γ_1 emitido na direção \hat{k}_1 e γ_2 na direção \hat{k}_2 . Figura 1-1.

Ao analisarmos os raios gama provindos de uma amostra constituída pelos núcleos citados como exemplo, veremos que a distribuição desses raios gama é isotrópica. Isto se dá em virtude da distribuição dos spins daqueles núcleos ser aleatória na amostra. Assim, é impossível observarmos um padrão anisotrópico para tal amostra.

Uma das maneiras de observarem-se possíveis anisotropias, e que será usada no presente trabalho, consiste em fixar um detector numa posição que detecta os γ_1 . Desta maneira estamos selecionando uma determinada direção de spin do núcleo. O outro detector registra os γ_2 da cascata em consideração. Assim podemos observar uma eventual dependência angular das intensidades dos raios γ_2 emitidos em coincidência com γ_1 .

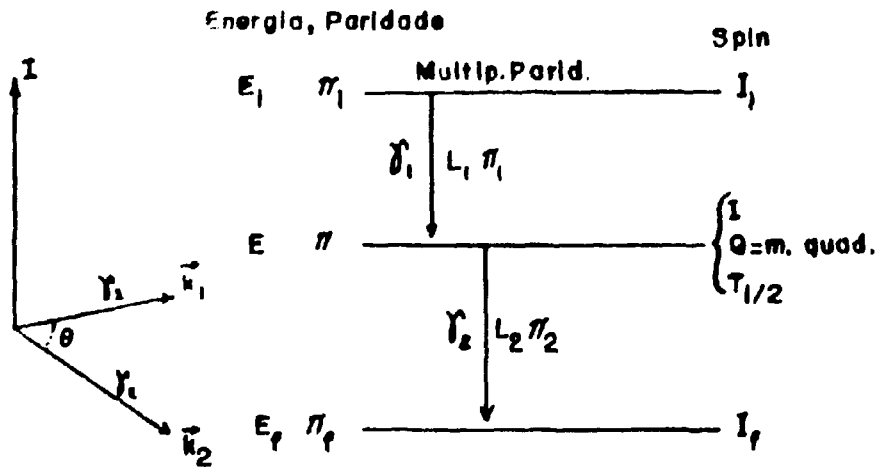


Figura 1.1 – Esquema de decaimento por dois gamas sucessivos (cascata)

Quando o spin do núcleo permanece alinhado no estado intermediário até a emissão do segundo gama, ou em outras palavras, se ainda não houver mudança das populações dos subníveis magnéticos durante a vida média do estado intermediário, a correlação é chamada de correlação angular direcional não perturbada. Esta condição requer uma vida média do estado intermediário bastante curta ($< 10^{-10}$ segundos) e fontes em solução líquida bem diluída ou amostra de estrutura cúbica não magnética para que o estado intermediário não seja perturbado por campos hiperfinos.

Experimentalmente, o que fazemos é a medida do número de coincidências entre γ_1 e γ_2 em função do ângulo ϕ entre o eixo dos dois detectores, um fixo e outro móvel, que detectam γ_1 e γ_2 respectivamente. Como o detector tem um ângulo sólido finito, o número $C(\phi)$ que obtemos é na realidade uma média da correlação angular verdadeira $W(\theta)$ sobre os ângulos θ distribuídos em torno do ângulo ϕ . Somente depois de corrigirmos e normalizarmos $C(\phi)$ é que obtemos $W(\theta)$ experimental. Figura 1-2.

A função que descreve a dependência angular das coincidências, chamada de correlação angular direcional, foi calculada para todos os casos de interesse⁽¹³⁾ e é dada por:

$$W(\theta) = \sum_{k(\text{par})} A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (1.2.0)$$

onde,

$P_k(\cos \theta)$ = Polinômio de Legendre de ordem k ;

A_{kk} = coeficiente de correlação angular; e

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2).$$

O fator $A_k(\gamma_1)$ depende dos spins I_1 e l e da multipolaridade de γ_1 ; $A_k(\gamma_2)$ depende dos spins I_2 e l e da multipolaridade de γ_2 .

$$k_{\text{máx}} = \text{mínimo de } (2I_1, 2L_1, 2L_2)$$

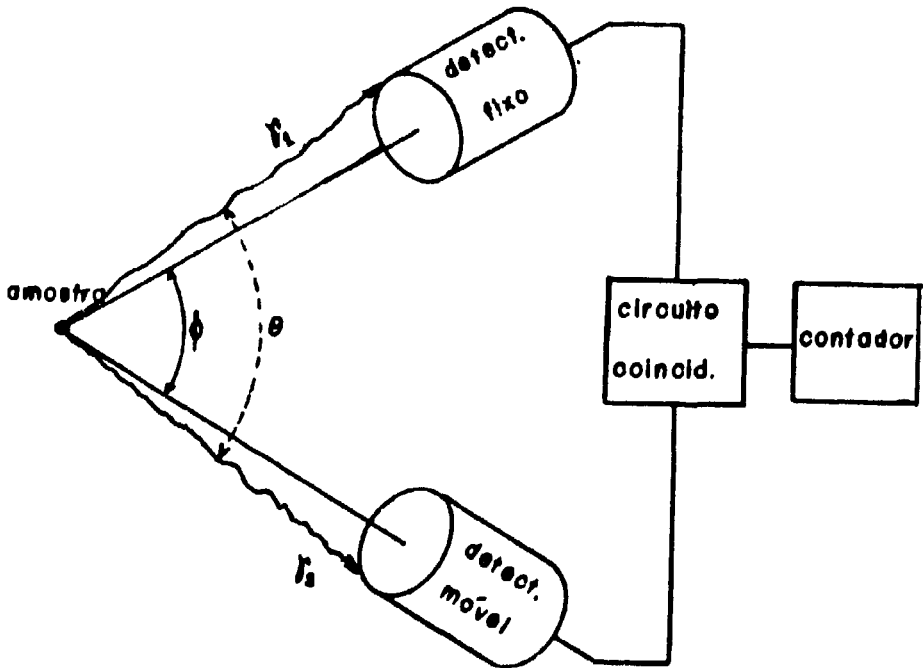


Figura 1.2 – Esquema de sistema usado para medir correlação angular direcional

Geralmente $k_{\text{máx}} \leq 4$, pois variações do momento angular maiores que 2 na segunda transição resultam em vida média τ_N muito longa para o estado intermediário tornando assim proibitivas as medidas das correlações angulares (41).

Geralmente normaliza-se a expressão (1.2.0) em relação a A_{00} , ou seja, $A'_{kk} = \frac{A_{kk}}{A_{00}}$ e então, na prática, usamos:

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos \theta) + A_{44} P_4(\cos \theta) \quad (1.2.1)$$

Se o tempo de resolução do sistema de coincidências (t_R) é menor que a vida média do estado intermediário, é possível medir-se o tempo decorrido entre as emissões de γ_1 e γ_2 , usualmente através de um conversor de tempo em altura de pulso. Assim, obtemos o espectro de coincidências atrasadas ou a correlação angular em função do tempo, que é chamada correlação angular diferencial.

1.3 – Correlação Angular Perturbada (CAP)

Quando a meia vida do estado intermediário de uma cascata gama é suficientemente longa e a amostra radioativa é submetida a um campo magnético (\vec{B}) ou a um gradiente de campo elétrico (GCE), a correlação angular da cascata em estudo pode ser perturbada pois o núcleo fica sujeito a torques no nível intermediário devido à interação de \vec{B} com o momento de dipolo magnético nuclear ($\vec{\mu}$) ou devido à interação do GCE com o momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q) desse estado.

Os campos extranucleares podem ser constantes no tempo (estáticos), como é o caso de uma amostra policristalina, ou variáveis no tempo (dinâmicos). Esses campos extranucleares dinâmicos podem ser criados durante o processo de recombinação de um átomo, pelo movimento browniano das partículas de um líquido ou ainda por outros mecanismos (6,14,32).

Acrescentamos que, do ponto de vista semiclassical, o torque devido ao campo magnético (\vec{B}) faz o núcleo precessionar com a frequência $W = W_L$, onde W_L , a frequência de Larmor, é proporcional ao momento magnético ($\vec{\mu}$) e ao campo magnético (\vec{B}).

No caso do GCE o núcleo também precessiona. Neste caso porém, temos em geral uma superposição de frequências de precessão, dependendo do valor do spin do nível intermediário. Essas frequências são proporcionais ao momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q) e ao GCE.

Quando queremos obter um GCF suficientemente intenso para provocar uma perturbação no estado intermediário, recorremos aos GCE do interior dos átomos, moléculas ou cristais. Artificialmente ainda não se conseguiu GCE externos suficientemente grandes para produzir uma perturbação observável. Já no caso de interações com o campo magnético externo o valor de \vec{B} que se pode obter no laboratório é suficiente para provocar essas perturbações.

O campo magnético (\vec{B}) e o momento magnético ($\vec{\mu}$) podem ser determinados se um deles for conhecido, medindo-se experimentalmente W_L pois:

$$W_L = \frac{-\mu |B|}{\hbar} \quad (1.3.1)$$

onde l é o spin do estado intermediário

Como já dissemos, tanto o campo magnético como o GCE podem variar com o tempo. Contudo, neste trabalho, nosso interesse concentra-se no GCE estático, o qual será tratado mais adiante. Mediremos o que se denomina correlação angular perturbada diferencial (CAPD).

1.4 – Interações Quadrupolares Elétricas pelo CAPD

Como foi visto anteriormente, quando o sistema usado nas medidas de correlação angular tem um tempo de resolução (τ_R) maior que a meia vida do estado intermediário (τ_N), obtemos a correlação angular integral (CAI), que somente dá informações médias sobre as interações hiperfinas. Se, ao contrário, possuímos um sistema no qual $\tau_R < \tau_N$, podemos então medir o tempo que decorre entre a emissão do primeiro e do segundo gama, e estudar a interação hiperfina como função deste intervalo de tempo. Desta maneira, medimos a correlação angular diferencial que nos fornece informações muito mais detalhadas do que a CAI.

A expressão analítica para a correlação angular perturbada é:

$$W(\theta, t) = \sum_{\kappa(\text{par})} A_{\kappa\kappa} G_{\kappa\kappa}(t) P_{\kappa}(\cos \theta) \quad (1.4.1)$$

onde $G_{\kappa\kappa}(t)$ é o fator de perturbação e contém toda informação física sobre a interação no estado intermediário.

A interação quadrupolar depende do GCE no sítio do núcleo em estudo e do momento de quadrupolo elétrico Q desse núcleo no estado intermediário.

Conhecendo-se o spin do estado intermediário e Q, podemos determinar o GCE e também o parâmetro de assimetria do GCE (η) que nos fornecerão informações sobre a estrutura do cristal onde está inserido nosso núcleo de prova.

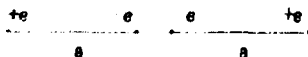
Daremos a seguir o formalismo básico para a obtenção desses parâmetros.

1.5 – Interação de Quadrupolo Elétrico Nuclear

Classicamente sabemos que se a média temporal da distribuição volumétrica da carga elétrica dentro do núcleo não for perfeitamente simétrica, então o núcleo possui momentos de multipolos finitos. Uma carga pontual colocada fora da origem do sistema de coordenadas também apresenta no seu potencial, momentos de multipolos.

O campo eletrostático que é produzido na posição do núcleo pelas configurações eletrônicas, atômica e molecular é geralmente um campo não uniforme. Existe assim, uma interação entre esse campo não uniforme e o momento de multipolo elétrico do núcleo.

O exemplo mais simples de multipolo é o quadrupolo elétrico clássico axial, composto de dois dipolos elétricos colineares e antiparalelos, como mostra a figura abaixo.



Um octupolo pode ser formado pela aproximação de dois quadrupolos e os multipolos de ordens superiores podem ser construídos de maneira análoga⁽⁹⁾.

Partindo-se da expressão do potencial $\phi(\vec{r})$ devido a uma distribuição de cargas $\rho(\vec{r}')$ e expandindo-se $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ em série de potências de $\frac{r'}{r}$, obtém-se⁽²²⁾:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \int_V \rho(\vec{r}') dv' + \frac{\vec{r}}{r^3} \int_V \vec{r}' \rho(\vec{r}') dv' + \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{2} \frac{x_i x_j}{r^5} \int_V (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho(\vec{r}') dv' \right]$$

onde define-se:

$$\vec{p} = \int_V \vec{r}' \rho(\vec{r}') dv' = \text{momento de dipolo elétrico}$$

$$Q_{ij} = \int_V (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho(\vec{r}') dv' = \text{momento de quadripolo elétrico}$$

Por outro lado, para uma distribuição de cargas localizadas, descrita pela densidade $\rho(\vec{r})$ e submetida a um potencial externo $\phi(\vec{r})$, a energia eletrostática do sistema é dada por:

$$W = \int_V \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}) dv \quad (1.5.2)$$

Podemos expandir o potencial $\phi(\vec{r})$ em série de Taylor e considerando que $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$, obtemos:

$$\phi(\vec{r}) = \phi(o) - \vec{r} \cdot \vec{E}(o) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(o) + \dots \quad (1.5.3)$$

Como para um campo externo $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ podemos subtrair $\frac{1}{6} r^2 \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(o)$ do último termo de (1.5-3) e levando a expressão resultante para $\phi(\vec{r})$ a (1.5-2) obtemos:

$$W = \int_V \rho(\vec{r}) \phi(o) dv - \int_V \vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{E}(o) - \int_V \frac{1}{6} \sum_i \sum_j x_i x_j (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \\ \rho(\vec{r}) \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(o) dv + \dots$$

Se identificarmos nesta expressão os multipolos definidos em (1.5-1) resulta que⁽²⁰⁾:

$$W = q\phi(o) - \vec{p} \cdot \vec{E}(o) - \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(o) + \dots$$

Assim, verificamos o modo característico de interação dos multipolos com um campo externo: a carga interage com o potencial, o dipolo com o campo elétrico, e GCE com o quadrupolo e assim por diante.

É de particular interesse para o presente trabalho o estudo da interação do momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o GCE produzido pelas cargas externas a ele.

Conforme Steffen⁽²⁹⁾, a Hamiltoniana que descreve a interação do GCE com o momento de quadrupolo elétrico de um certo estado nuclear é:

$$H_Q = \frac{4}{5} \pi \sum_q (-1)^q T_2^q V_2^{-q} \quad (1.5.4)$$

T_2^q e V_2^q são tensores de segunda ordem, respectivamente do momento de quadrupolo elétrico e do GCE clássico.

As componentes de T_2^q são definidas por:

$$T_2^q = \frac{4\pi}{5} \sum e_j r_j^2 Y_2^q(\theta_j, \phi_j)$$

sendo e_j as cargas pontuais no núcleo com coordenadas (r_p, θ_p, ϕ_p) .

Aplicando-se o teorema de Wigner-Eckart determinam-se as componentes de T_2^q :

$$\begin{aligned} T_2^0 &= \frac{e Q}{I(2I-1)} \frac{1}{2} (3I_z^2 - I^2) \\ T_2^{\pm 1} &= \frac{e Q}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_{\pm} I_z + I_z I_{\pm}) \\ T_2^{\pm 2} &= \frac{e Q}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2 \end{aligned}$$

onde

$$I_{\pm} = I_x \pm i I_y$$

Assim, conhecendo-se o spin I e o momento de quadrupolo Q do estado intermediário, T_2^q fica completamente determinado.

Vejamos agora como determinar V_2^q .

Supondo-se que o sistema de coordenadas é centrado no núcleo e ainda que o GCE é produzido por cargas pontuais e_c (como os íons de uma rede cristalina), as componentes do tensor V_2^q são dadas por⁽³⁰⁾:

$$V_2^q = \sum_c \frac{e_c}{r_c^3} Y_2^q(\theta_c, \phi_c)$$

Escolhendo-se eixos convenientes, define-se V_2^q em termos de coordenadas cartesianas como:

$$V_2^0 = \frac{1}{2} V_{zz}$$

$$V_2^{\pm 1} = 0$$

$$V_2^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \eta V_{zz}$$

onde η é o parâmetro de assimetria do GCE dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}; \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

O valor $\eta = 0$ corresponde a um GCE axialmente simétrico em torno de Z.

Desta maneira, conhecendo-se V_{zz} e η , V_2^q fica completamente determinado.

Conhecendo-se as componentes dos tensores T_2^q e V_2^q podemos calcular o valor esperado da Hamiltoniana de interação do GCE com o momento de quadrupolo elétrico nuclear Q.

No sistema de eixos principais a Hamiltoniana (1.5-4) pode ser escrita como:

$$H_Q = \hbar w_Q [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)]$$

onde $w_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}$ é a "frequência de interação quadrupolar".

Para o presente trabalho o spin do estado intermediário é $I = 5/2$. Calculam-se então os elementos de matriz de H_Q na representação $|5/2, m\rangle$ e obtemos a matriz $H_{mm'}$

$$\begin{aligned} H_{mm'} &= \langle 5/2, m' | H_Q | 5/2, m \rangle = \\ &= \hbar w_Q \left[\delta_{mm'} \left(3m^2 - \frac{34}{5} \right) + \frac{1}{2} \eta \delta_{m \pm 2, m'} \sqrt{\left(\frac{5}{2} \mp m \right) \left(\frac{7}{2} \pm m \right) \left(\frac{3}{2} \mp m \right) \left(\frac{9}{2} \pm m \right)} \right] \end{aligned}$$

que diagonalizada nos fornece os auto-valores para H_Q que são:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 2 \hbar w_Q \alpha \cos \frac{1}{3} \arccos \mu \\ E_{\pm 3/2} &= -2 \hbar w_Q \alpha \cos \frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta) \\ E_{\pm 1/2} &= -2 \hbar w_Q \alpha \cos \frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta) \end{aligned} \quad (1.5.5)$$

onde

$$\alpha = \sqrt{\frac{28}{3} (3 + \eta^2)} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{80(1 - \eta^2)}{\alpha^3}$$

Esses são os três níveis de energia em que a interação quadrupolar separa um estado nuclear degenerado com $I = 5/2$.

As frequências de transição entre esses níveis são:

$$w_1 = \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{h}$$

$$w_2 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{h}$$

$$w_3 = \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{h} = w_1 + w_2$$

Com o vínculo $w_3 = w_1 + w_2$ podemos obter η em função de w_1/w_2 , conforme a referência⁽²⁹⁾.

Experimentalmente, medimos o número de coincidências entre dois gamas sucessivos em função do tempo de atraso de tais coincidências. Essas medidas são feitas em vários ângulos distintos, entre os eixos dos detectores utilizados para a detecção de γ_1 e γ_2 .

Obtém-se assim os espectros de coincidências atrasadas em cada ângulo. A partir dessas medidas calculamos a função correlação angular perturbada por campos extranucleares e que se escreve:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{kk'} \sum_{N_1 N_2} A_{kk'} G_{kk'}^{N_1 N_2}(t) [(2k+1)(2k'+1)]^{-1/2}$$

$$Y_k^{N_1}(\vec{k}_1) Y_{k'}^{N_2}(\vec{k}_2) \quad (1.5.6)$$

onde \vec{k}_1 e \vec{k}_2 são as direções de emissão de γ_1 e γ_2 e $G_{kk'}^{N_1 N_2}$ é o fator de perturbação.

Como a amostra é policristalina, calculamos o valor médio de $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ para todos \vec{k}_1 e \vec{k}_2 possíveis, desde que o ângulo entre eles permaneça constante. Assim obtemos⁽²⁹⁾

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (1.5.7)$$

Para policristais com GCE axialmente simétrico, $G_{kk}(t)$ é do seguinte tipo:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{\mu} G_{kk}^{\mu\mu}(t)$$

No nosso caso, como mencionado anteriormente, para o estado $l = 5/2$ existem três frequências de transição entre sub-níveis separados pela interação quadrupolar. Então,

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k_0} + \sigma_{k_1} \cos w_1 t + \sigma_{k_2} \cos w_2 t + \sigma_{k_3} \cos w_3 t \quad (1.5.8)$$

onde σ_{k_i} são funções só de η e tabelados^(2b).

Na expressão (1.5-7) os coeficientes de correlação angular perturbado $A_{kk}(t)$ são:

$$A_{kk}(t) = A_{kk} G_{kk}(t).$$

onde A_{kk} são os coeficientes de correlação angular não perturbado, geralmente já conhecidos de outras experiências. $A_{kk}(t)$ são determinados a partir de $W(\theta, t)$ obtidos experimentalmente para vários ângulos.

No caso em que A_{44} é pequeno, obtém-se $A_{22}(t)$ a partir da razão

$$\epsilon(t) = 2 \frac{W(180, t) - W(90, t)}{W(180, t) + 2W(90, t)} = A_{22} G_{22}(t)$$

Obtemos assim a curva $A_{22} G_{22}(t)$ que contém informações sobre as frequências w_1, w_2, w_3 e também η .

Com o auxílio do computador faz-se o ajuste da curva experimental de $A_{22} G_{22}(t)$ com a expressão (1.5-8) determinando assim a frequência para a menor transição de energia (w_1)

$$\omega_0 = \frac{\omega_1}{\sqrt{3 + \eta^2}} \cdot \frac{0,56695}{\sin 1/3 (\text{arc cos } \beta)}$$

$w_0 = 6 w_Q$, com $w_Q =$ frequência quadrupolar. Porém,

$$w_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}, \text{ donde tiramos } V_{zz} \text{ bem como } \eta.$$

Assim, com V_{zz} e η determinamos todas as componentes do tensor GCE, V_2^q .

No caso em que o GCE não é o único, devido a imperfeições da rede ou defeitos, há uma distribuição de frequências em torno de um valor médio. Neste caso, se a distribuição for Lorentziana, a expressão (1.5-8) é modificada, apresentando a seguinte forma:

$$G_{kk}(t, \delta) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{kn} \cos(w_n t) \exp\left(-\frac{\delta w_n t}{2}\right)$$

onde δ é a largura à meia altura da distribuição de frequências.

Considerando ainda o fato de que o equipamento tem uma resolução finita τ_R , a expressão (1.5-8) pode, finalmente, ser escrita como:

$$G_{kk}(t, \delta) = \sum_{n=0}^3 \sigma_{kn} \exp\left[-\frac{1}{2} w_n^2 \tau_R^2\right] \times \exp\left[-\frac{1}{2} w_n^2 \delta^2 t^2\right] \cos(w_n t) \quad (1.5.9)$$

CAPÍTULO II

BREVE ESTUDO DAS PEROVSKITAS

II.1 – Introdução

Cristais ferroelétricos são aqueles que apresentam um momento de dipolo elétrico, mesmo na ausência de campo elétrico externo, e também apresentam uma polarização elétrica espontânea. Contudo, sua característica mais marcante é a histerese, cuja curva representa a variação da polarização elétrica, quando um campo elétrico é aplicado em um sentido e depois revertido.

Uma curva típica de histerese é representada na Figura 2-1.

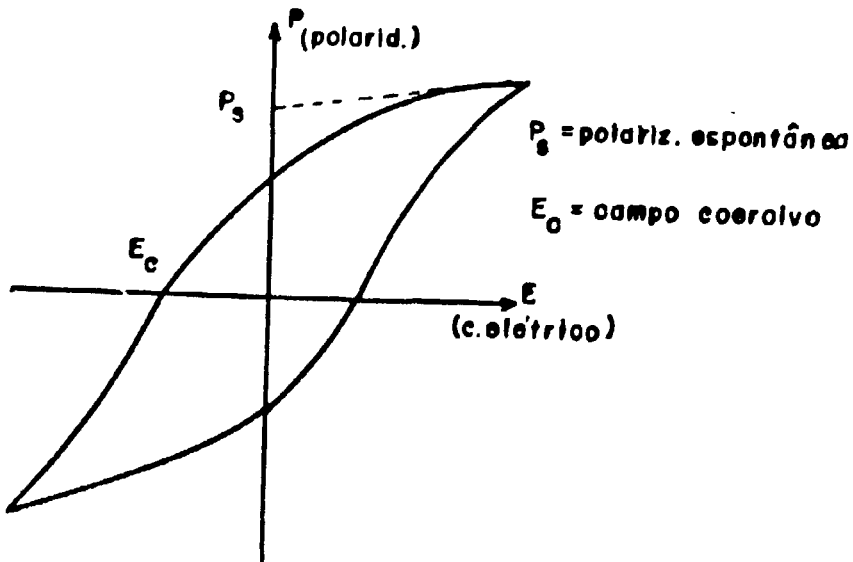


Figura 2.1 - Curva típica de histerese, conforme referência (21)

E_c é o campo necessário para reduzir a polarização a zero e chama-se campo coercivo;

P_s é a polarização espontânea que está presente no cristal na ausência de campo externo. Imediatamente abaixo do ponto de Curie, P_s aumenta rapidamente com o decréscimo da temperatura, e se aproxima do valor de saturação.

A temperatura de transição T_c (ou ponto de Curie), é aquela para a qual o cristal muda de um estado polarizado (quando $T < T_c$) para um estado não polarizado (quando $T > T_c$). Isto porque, acima de T_c movimentos térmicos tendem a destruir a ordem ferroelétrica.

Alguns cristais ferroelétricos não tem ponto de Curie porque se fundem antes de deixar a fase ferroelétrica.

Os ferroelétricos podem ser classificados em dois grupos principais, de acordo com a natureza da mudança de fase ocorrida na temperatura de Curie:

- 1) ordem-desordem, cuja transição está associada à ordem dos íons que compõem o cristal;
- 2) displacivo, cuja transição está associada ao deslocamento de uma sub-rede inteira de íons de um tipo relativo para outra sub-rede. O grupo displacivo de ferroelétricos inclui estruturas cristalinas iônicas do tipo da estrutura da ilmenita e perovskitas^(10,17,21).

11.2 – Definição e Tipos

O CdTiO_3 está incluído no grupo displacivo. É um cristal tipo perovskita, cuja fórmula geral é ABO_3 , onde a soma das valências dos cátions é seis.

Na perovskita ideal, cuja estrutura é cúbica, as posições atômicas são:

$$A = 1/2, 1/2, 1/2$$

$$B = 0, 0, 0$$

$$O = 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2$$

O termo "tipo perovskita" se refere aos compostos cuja estrutura é derivada da perovskita ideal (estrutura cúbica), mediante pequenas distorções da rede ou omissão de algum átomo^(2,21). Conforme sejam as deformações existentes em cada um desses compostos, podemos classificá-los em três categorias:

- 1) A primeira corresponde aqueles cujas células unitárias mudam sua forma devido a alterações ou dos comprimentos relativos das arestas, ou dos ângulos axiais;
- 2) Na segunda categoria estão contidos os compostos cujos parâmetros atômicos de alguns ou de todos os átomos são ligeiramente alterados;
- 3) E, finalmente, existe um terceiro grupo de perovskitas, nas quais ocorram as duas alterações apontadas, ao mesmo tempo.

Existem outros compostos que não são óxidos mas se incluem na família das perovskites, tais como KMgF_3 , KZnF_3 e outros⁽²¹⁾.

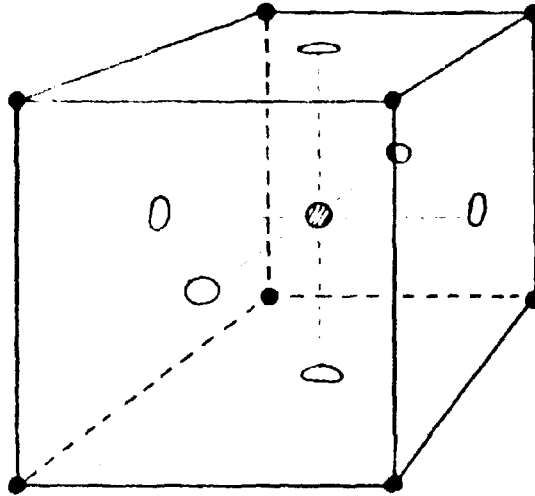
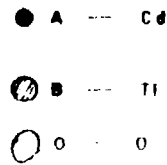


Figura 2.2 – Estrutura da perovskita ideal

II.3 – Propriedades e Aplicação

Em geral, a perovskita é um isolante (não possui elétrons de condução). Nela o GCE é devido principalmente às cargas nos sítios vizinhos e também devido a uma eventual contribuição de covalência mais dipolos. Dessa forma, à medida que fomos aumentando a sua temperatura, as distorções da rede diminuem, e esta se aproxima da forma cúbica, com GCE nulo.

As propriedades mais marcantes da perovskita são sua alta constante dielétrica e o seu comportamento ferroelétrico. Ela também apresenta mudanças de fase bruscas e em algumas há várias transições de fase, inclusive de anti-ferroelétrica (AFE) para ferroelétrica (FE), bem como de AFE para AFE e de FE para FE. Nestes dois últimos casos a transição ocorre devido a mudanças de simetria do sistema. Um exemplo típico é o composto $BaTiO_3$, mostrado⁽³¹⁾ na Figura 2.3.

Os ferroelétricos, em geral, são materiais com anomalias fortes em suas propriedades físicas, como a constante elástica, coeficiente piezoelétrico, coeficiente eletro-ótico, constante dielétrica, etc. Algumas dessas propriedades são de grande aplicação prática. Um exemplo disso é seu coeficiente piezoelétrico alto, que possibilita sua aplicação como transdutor. Outro exemplo é a utilização de certos ferroelétricos na forma de cerâmica para construção de condensadores de alta capacitância⁽¹⁰⁾, devido à sua alta constante dielétrica.

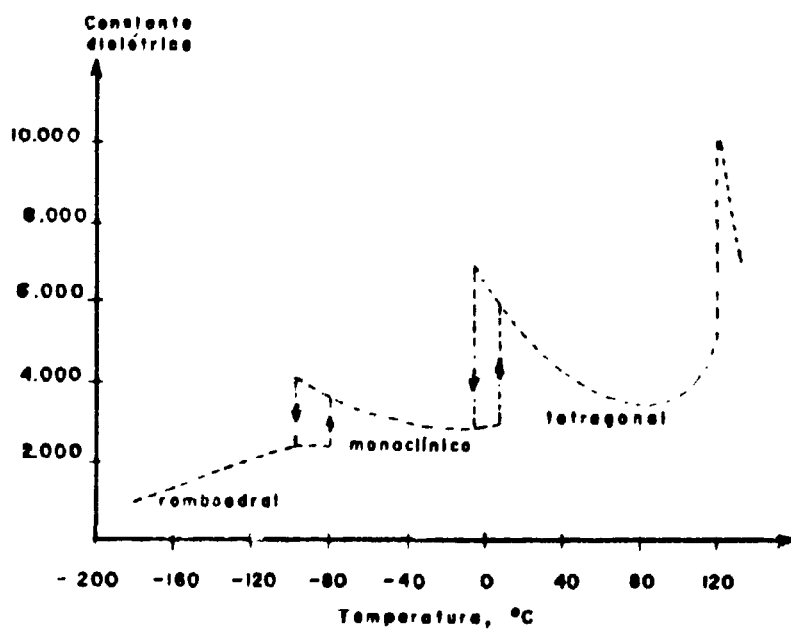


Figura 2.3 Variação da constante dielétrica versus temperatura, no BaTiO₃, conforme referência [23].

No BaTiO₃ (ver Figura 2.3), na temperatura de Curie (120°C), a constante dielétrica é aproximadamente 10.000 e cai para um valor bem menor quando essa temperatura é aumentada apenas alguns graus.

Assim, um capacitor de perovskita pode gerar energia da seguinte maneira⁽²⁾: ao carregarmos o condensador, mantemos a perovskita na temperatura de Curie. Em seguida, eleva-se a temperatura, o que produz uma diminuição da constante dielétrica. Neste processo em que aumentamos a temperatura, se a carga for mantida constante, haverá um aumento de voltagem no capacitor o que por sua vez acarreta um aumento de energia elétrica. Assim converteu-se energia térmica em elétrica. Tal método foi proposto para uso em veículos espaciais que podem girar sobre si mesmo alternando a face voltada para o Sol.

11.4 – Técnicas Usadas no Estudo das Perovskitas

Dentre as diversas técnicas usadas para o estudo das perovskitas como medida da constante dielétrica, espalhamento de luz, ressonância magnética, difração de raio-X, difração de nêutrons, correlação angular perturbada, etc, vamos comentar resumidamente as três últimas, para melhor ilustração.

Difração de raio-X: esta técnica permite determinar a simetria do cristal, os valores dos parâmetros da rede e sua variação com a temperatura. Entretanto, ela não é apropriada para revelar detalhes da estrutura das perovskitas distorcidas, pois o fator de espalhamento do oxigênio é muito menor que o do átomo A (Cd no nosso caso) e assim a intensidade de A mascara as informações vindas do oxigênio. Para determinar melhor esses detalhes de estrutura, devemos complementar as medidas de raio-X fazendo uso da difração de nêutrons pois nesta técnica o fator de estrutura é da mesma ordem de grandeza tanto para o átomo A quanto para o oxigênio.

Difração de Nêutrons: É a melhor técnica para o estudo das transições de fase ferroelétrica e antiferroelétrica das perovskitas. Ela fornece informações que não podem ser obtidas por outros métodos pois o comprimento de onda dos nêutrons térmicos é aproximadamente igual ao dos fonons⁽²⁾. Porém, no nosso caso, em que temos uma perovskita cujo átomo A é Cd, esta técnica não pode ser usada, devido a alta seção de choque de absorção do Cd para nêutrons.

A Técnica da CAP no Estudo das Perovskitas: Foram feitos estudos de várias perovskitas através de medidas de correlações angulares, como BaTiO₃ por Glass e Cliver⁽¹⁵⁾, PbTiO₃ por Haes e Glass⁽¹⁸⁾, e outras.

Se conhecemos o momento de quadrupolo elétrico e o spin do estado intermediário, podemos então, por intermédio das CAP, determinar o GCE e o parâmetro de assimetria η , os quais nos fornecem informações estruturais do composto. Ademais, determinando-se o GCE, obtemos informações da distribuição microscópica das cargas ao redor do sítio estudado (local do núcleo de prova). Isto é fundamental para compreensão dos mecanismos da ferroeletricidade.

Uma outra vantagem do método que utilizamos (CAP), é que podemos na determinação da interação de quadrupolo elétrico nuclear com o GCE, colocar quantidades mínimas de isótopo radioativo (ponta de prova), o que não distorce o cristal original. É ainda possível medirem-se frequências de interação quadrupolar bem baixas, aproximadamente 1 a 5 MHz, que correspondem a fases de alta simetria do cristal, geralmente paraelétrica.

CAPÍTULO III

O ARRANJO EXPERIMENTAL

III.1 – Introdução

O equipamento que usamos para medida de correlação angular γ - γ é composto de uma mesa circular onde se encontram os detectores de NaI(Tl), (o ângulo relativo entre esses detectores pode ser mudado automaticamente) e de um circuito eletrônico convencional acoplado a um analisador multicanal (AMC) Nuclear Chicago, de 4096 canais. Esse sistema propicia uma aquisição automática de dados e já se encontra em funcionamento há algum tempo no grupo de espectroscopia nuclear⁽³⁵⁾.

Para a preparação da amostra de CdTiO₃ com 1% de Hf, projetamos e construímos um sistema para altas temperaturas e atmosfera controlada^(34,37) onde também podem ser preparados compostos que exijam alto-vácuo. O projeto e construção deste sistema é parte do presente trabalho.

III.2 – O sistema para Preparação de Ligas e Compostos

Esse sistema é composto de um forno de resistência, circuito de alto vácuo e acessórios. O circuito de alto-vácuo integrante do sistema tem a vantagem de poder ser usado independentemente do resto do conjunto o que proporciona usos diversos do mesmo. Esquemáticamente, o sistema é como mostra a Figura 3.1.

O forno é constituído de um tubo de alumina, cujo diâmetro interno é 10 cm, o qual é envolvido por uma resistência elétrica. Por sua vez o tubo de alumina e a resistência são envolvidos por um material isolante térmico, todos contidos em um cilindro de aço inoxidável de 29 cm de diâmetro e 46 cm de comprimento. Dessa forma, esse cilindro forma a parte exterior do forno.

Para a medida de temperatura foi usado um par termoeletrico de Chromel-Alumel, acoplado a um voltímetro digital "Honeywell" com leitura até centésimo de milivolt. O controle de temperatura foi feito através de um variac "Italvolt" eletrônico. O primeiro passo foi calibrar a voltagem do variac em relação à temperatura do forno. Para cada medida de temperatura esperamos a estabilização do forno pelo tempo mínimo de dez horas, devido a sua grande inércia térmica. (Observamos que essa alta inércia tem o seu lado positivo, pois o forno praticamente não sofre as pequenas variações de tensão da rede). Em seguida, fizemos o levantamento do gradiente térmico do forno em duas faixas de temperatura distintas; 300°C e 800°C. Assim, determinamos o centro térmico do forno.

Ressaltamos ainda que montamos o forno sobre rodízios para poder movê-lo em relação ao tubo de quartzo, onde fica depositada a amostra. Isto porque devido à grande inércia térmica do forno, a amostra seria aquecida indesejavelmente por tempo muito prolongado, causando efeitos inconvenientes. Um exemplo deste problema, ocorre quando preparamos uma liga na qual um dos componentes é muito volátil em relação ao outro. O aquecimento prolongado faz com que, ao atingirmos a temperatura desejada, a proporção entre os componentes da liga já não é mais a que foi estabelecida de início.

III.2.1 – O Sistema de Alto-Vácuo

O sistema de vácuo é convencional, constituído por uma bomba mecânica Cenco-Hyvac7 modelo 91506, uma bomba de difusão Veeco de duas polegadas e um "cold-trap", projetado para funcionar tanto na posição vertical quanto na horizontal. A tubulação é de latão e as válvulas usadas são do tipo diafragma (Edwards). Para a admissão de gás no sistema usamos uma válvula Hooke convencional.

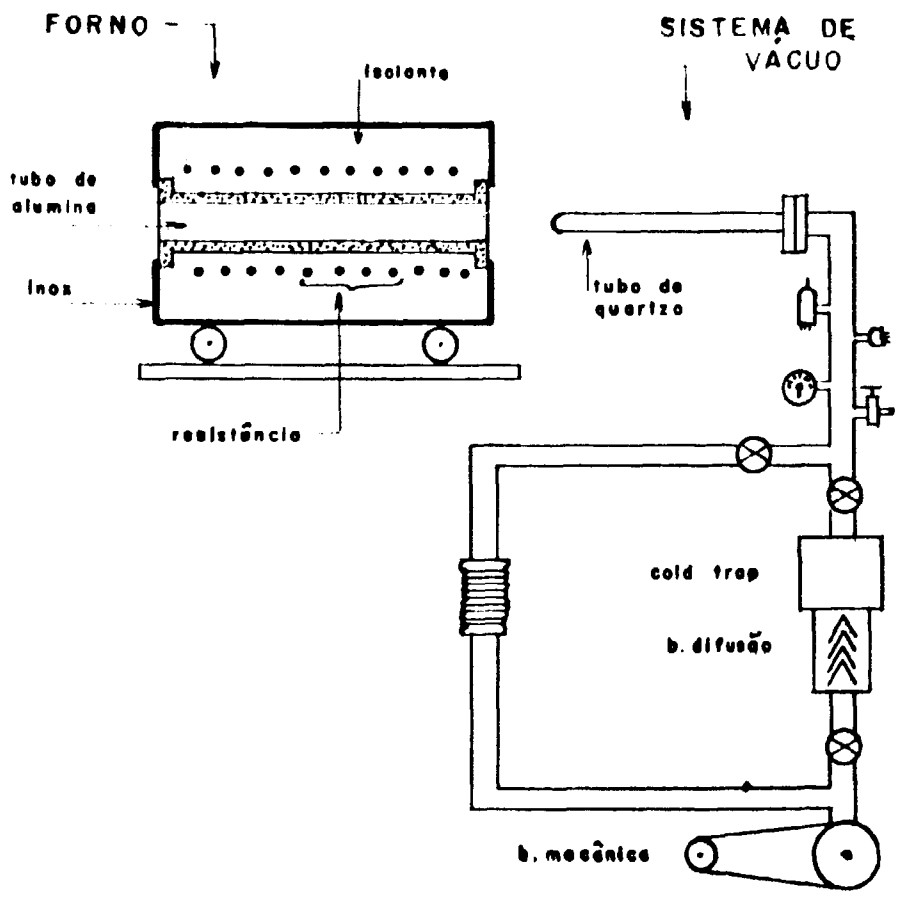


Figura 3.1 - Esquema forno-circuito de vácuo

Para as medidas de vácuo utilizamos um medidor tipo termopar para pré-vácuo (aprox. até 10^{-4} Torr) e um medidor de ionização para pressões menores do que 10^{-4} Torr. Como ainda necessitamos saber a pressão do gás inerte que algumas vezes é necessário introduzir na câmara de reação, inserimos também no circuito um medidor tipo "vacuômetro". Ele serve para medir pressões da ordem de uma atmosfera.

Um tubo de quartzo, cujo ponto de fusão é aproximadamente 1.700°C é acoplado ao circuito de vácuo. É neste tubo que colocamos o cadinho com a amostra que queremos submeter ao tratamento térmico. (Ver Figura 3-2).

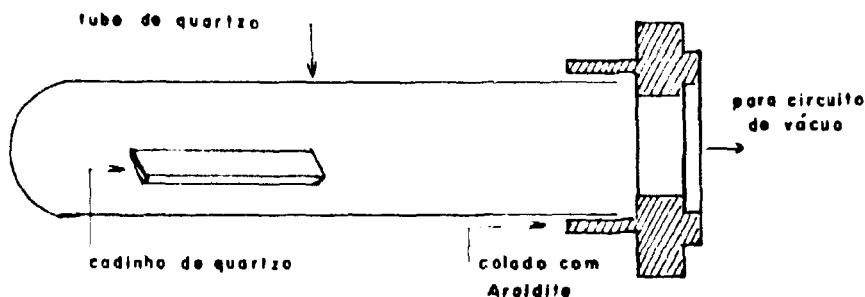


Figura 3.2 – Esquema do tubo de quartzo e cadinho

Somente a flange deste acoplamento é vedada com "gasket" de alumínio para evitar a proximidade de óleo na amostra. As demais flanges são vedadas usando-se anéis de neoprene com graxa de silicone.

III.3 – Calibração do Sistema para Preparação de Ligas

Para testar o funcionamento do sistema preparamos uma liga de Cu-Zn baseados em informações do "Metals Handbook". A liga escolhida foi a de Cu(21,4%) + Zn(78,6%) cujo ponto de fusão é aproximadamente 600°C . A liga foi preparada em atmosfera inerte.

Em primeiro lugar, limpamos os componentes Cu e Zn desta liga com solução de HNO_3 , que depois foram levados a secar e em seguida prensados com 3 toneladas de pressão em forma de pestilha de 0,8 cm de diâmetro. O forno foi pré-aquecido à temperatura de 600°C . O tubo de quartzo, já com a amostra dentro, foi várias vezes "lavado" com o gás Argônio e este foi finalmente deixado dentro do tubo, à pressão de 0,8 atmosfera. Movemos então o forno para a posição em que a amostra ficasse no seu centro térmico e o deixamos nessa temperatura e posição por uma hora. Em seguida a este aquecimento, deixamos o forno esfriar lentamente.

Como o gás inerte pode conter pequena quantidade de oxigênio e umidade, como impurezas, adaptamos no circuito um "cold trap" de vidro que pode funcionar a gelo seco ou nitrogênio líquido. Assim evitamos a oxidação da amostra.

Depois de preparada pelo método descrito, a liga foi analisada por difração de raio-X. Obtivemos um difratograma limpo, que, ao ser analisado, mostrou que a liga é constituída de uma só estrutura, a qual não foi determinada por fugir ao escopo deste trabalho.

III.4 – O Equipamento para Medida de Correlação Angular

O espectrômetro de correlação angular é constituído de uma mesa circular de aço inoxidável onde são instalados os detectores, conforme Figura 3.3. Na presente experiência usamos 2 detectores de NaI(Tl) de 2" x 2" devido a sua boa resolução em tempo e alta eficiência de detecção. Aos detectores foram adaptados colimadores de chumbo para evitar a detecção de gamas espalhados entre os detectores.

Um dos detectores é fixo e acoplado à uma fotomultiplicadora RCA 8850. O outro, que é móvel, é acoplado a uma fotomultiplicadora RCA-8575. Este detector pode deslocar-se automaticamente para ângulos pré-estabelecidos por chaves de parada, que também tem a função de enviar os espectros obtidos a uma determinada parte da memória do multicanal. O tempo de contagem em cada ângulo é selecionado previamente em uma unidade de controle.

O porta amostras, que é posicionado no centro geométrico da mesa circular, gira com a velocidade de 2 rpm, evitando-se assim problema de má centralização da amostra, Figura 3-4. Maiores detalhes sobre o espectrômetro podem ser encontrados na referência⁽³⁵⁾.

Para medidas em que a amostra deve permanecer à temperatura do Nitrogênio Líquido (-196°C), foi construída uma garrafa térmica especial, conforme as Figuras 3-5 e 3-6.

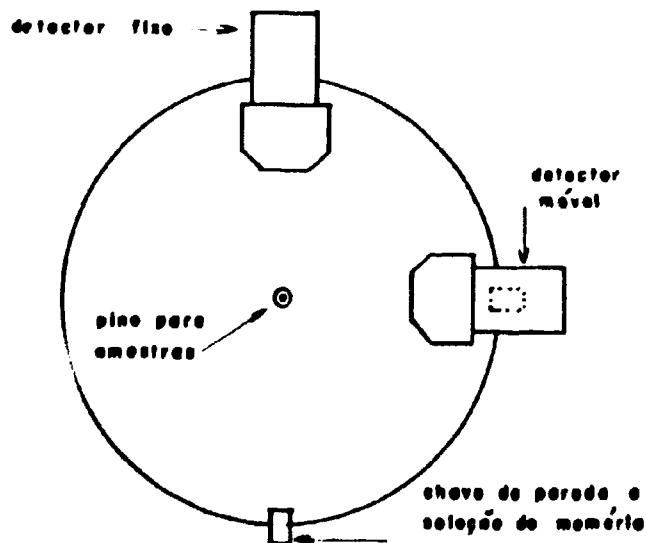


Figura 3.3 – Esquema da mesa de correlação angular

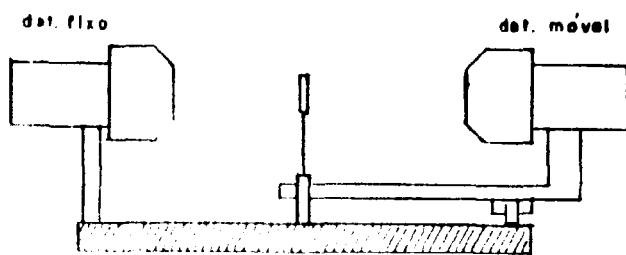


Figura 3.4 – Esquema da fixação da amostra na mesa de correlação angular, para medidas à temperatura ambiente.

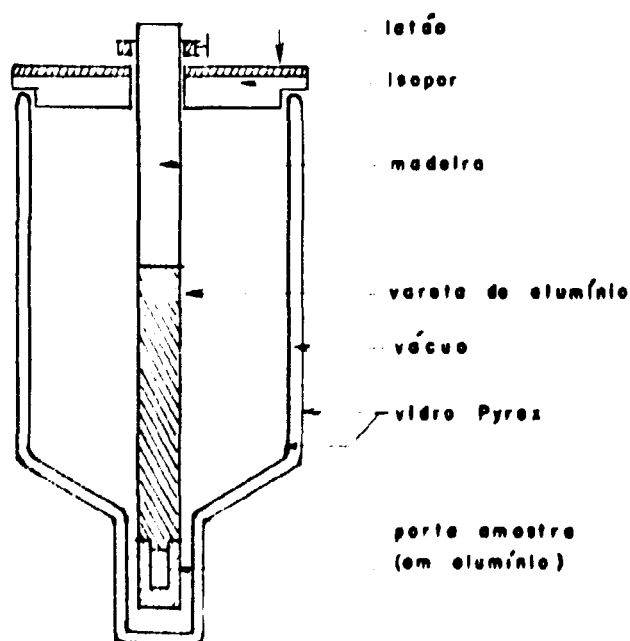


Figura 3.5 – Garrafa térmica especial com porta amostra e suporte

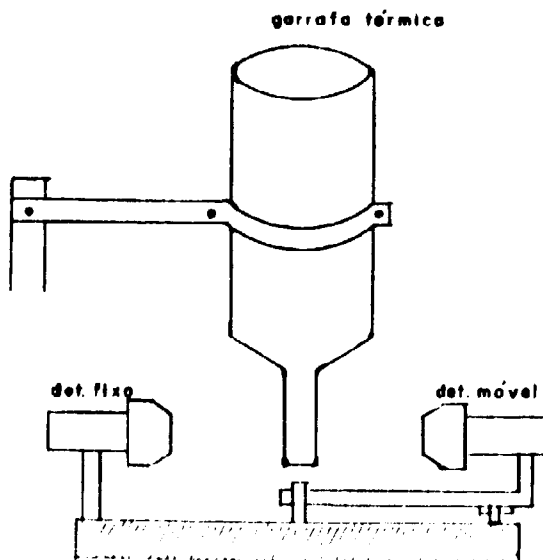


Figura 3.6 – Esquema da fixação da amostra, para medidas à temperatura de -196°C

O sistema eletrônico usado é o diferencial, esquematizado na Figura 3.7

Uma parte desse circuito fornece informação sobre a energia. Ela é basicamente, um sistema para correlação angular integral (onde substituímos a unidade de coincidência rápida por uma lenta com $1\ \mu\text{seg}$ de tempo de resolução), que usa os pulsos vindos do dinodo das fotomultiplicadoras.

Do pulso rápido que vem do anodo da fotomultiplicadora, transformamos em amplitude a diferença de tempo entre os pulsos de "start" (da primeira transição da cascata) e de "stop" (da segunda transição da cascata), através do módulo ORTEC-437 A (TAC-Time to Amplitude Converter). Este módulo fornece na saída um pulso bipolar cuja altura é proporcional ao tempo decorrido entre o sinal "start" e "stop". O sinal devido ao pulso de "stop" é atrasado de um tempo conveniente por meio de uma unidade de atraso, antes de chegar ao conversor TAC. (A mesma unidade de atraso é usada para calibração do TAC em tempo). Em seguida, utilizando o sinal de coincidência lenta como "gate", o pulso provindo do TAC é analisado pelo AMC.

O gráfico obtido é o espectro das coincidências atrasadas, cujo aspecto típico é mostrado na Figura 3-8.

Esse aspecto mostra o número de coincidências que correspondem a cada intervalo de tempo entre a emissão de dois gamas sucessivos. Os espectros são tirados em dois ângulos, 90° e 180° (entre os

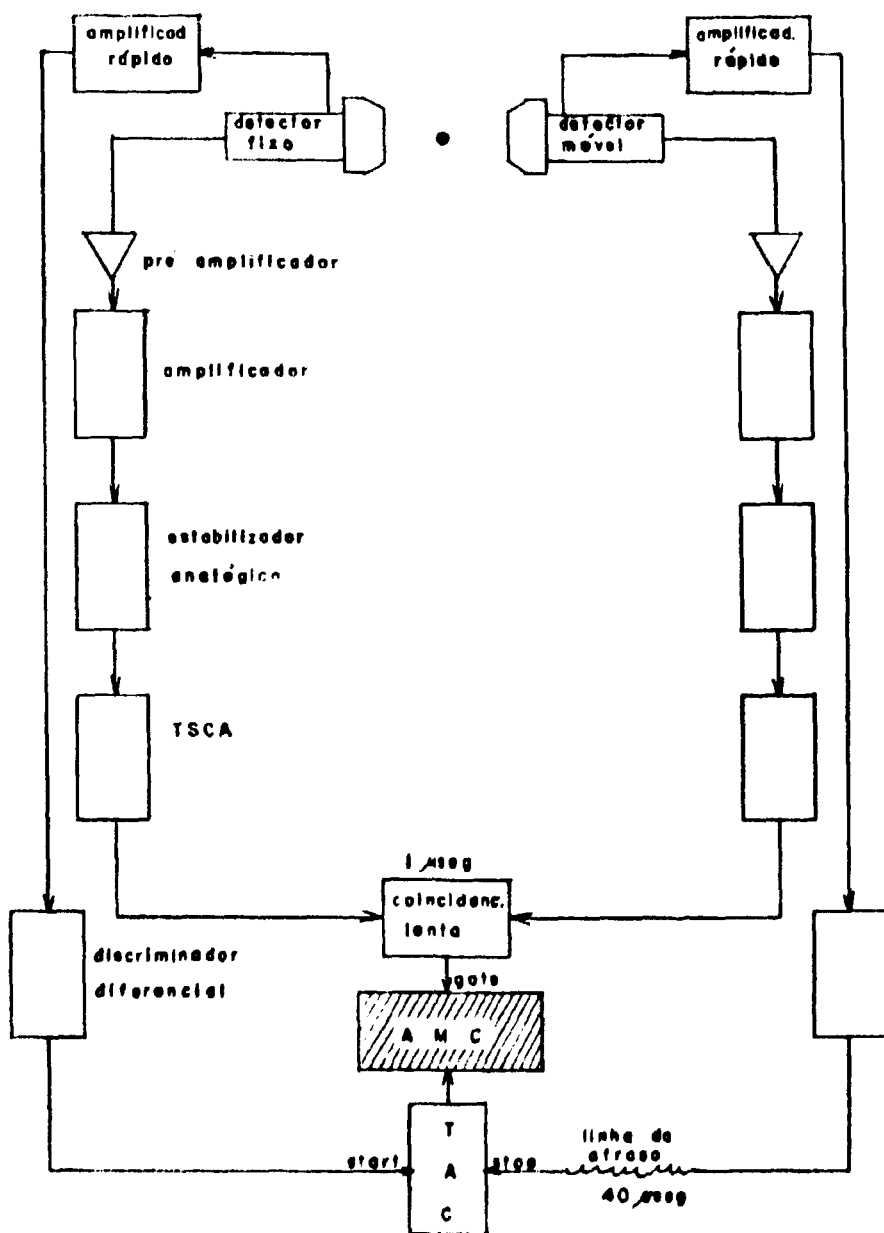


Figura 3.7 - Esquema da eletrônica diferencial usada para correlação angular perturbada

eixos dos detectores). A partir deles calculamos o coeficiente de correlação angular perturbado ($A_{22}(t)$):

$$A_{22}(t) = \frac{|W(180, t) - W(90, t)|}{W(180, t) + 2W(90, t)}$$

com $A_{22}(t) = A_{22}G_{22}(t)$

onde, como visto anteriormente, $G_{22}(t)$ é função de σ_{kn} e das frequências w_n , conforme equação (1.5-8). Fazemos então o ajuste de $A_{22}(t)$ (experimental) com $A_{22}(t)$ (teórico), pelo método dos mínimos quadrados, extraindo daí as frequências w_n e o parâmetro de assimetria η .

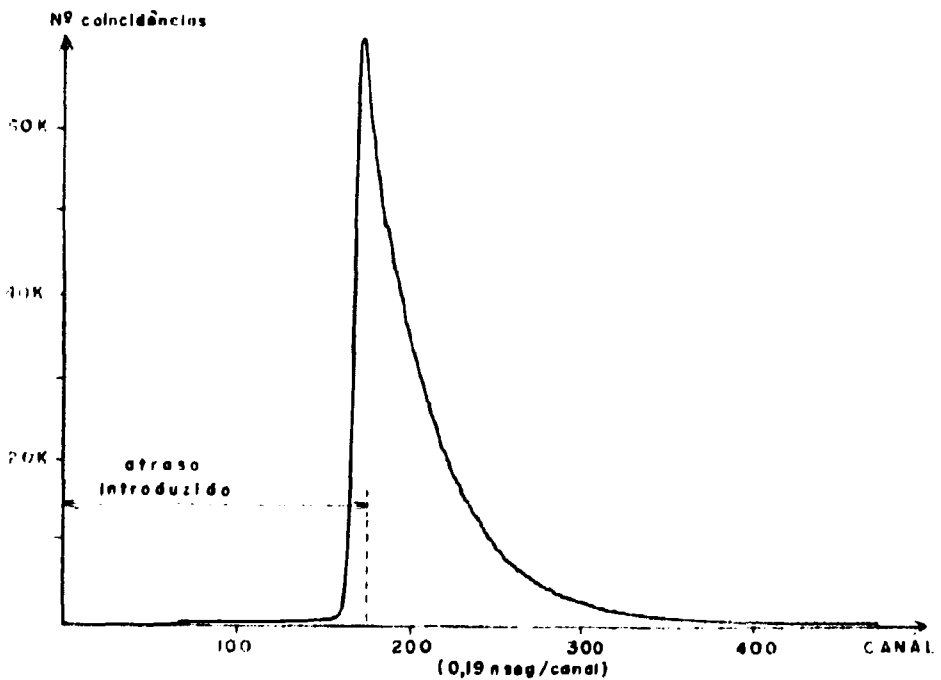


Figura 3.8 - Espectro típico de coincidências atrasadas

III.5 – Confeção e Análise da Amostra de $\text{Cd}(\text{Ti}_{0,99}\text{Hf}_{0,01})\text{O}_3$

Obtém-se o $(\text{CdTiO}_3)_{1\%}\text{Hf}$, misturando-se e aquecendo-se os óxidos CdO , TiO_2 e HfO_2 nas quantidades estequiométricas necessárias. O Hf deve tomar o lugar do Ti no titanato de cádmio devido à afinidade química entre eles. A amostra foi sinterizada à temperatura de 1.000°C , o que assegura cristalizar na estrutura tipo perovskita de modo irreversível, pois se a síntese é feita em temperatura inferior a 1.000°C , a amostra terá a estrutura da ilmenita^[21].

No capítulo seguinte discutem-se em detalhes as medidas de raio-X e CAPD, que levaram a obtenção de uma boa amostra de CdTiO_3 dopado com 1% de Hf.

Para a obtenção final do $\text{Cd}(\text{Ti}_{0,99}\text{Hf}_{0,01})\text{O}_3$, usamos o método descrito a seguir:

- secam-se os compostos CdO , TiO_2 e HfO_2 em uma estufa a 100°C ;
- pesam-se as quantidades estequiométricas dos óxidos;
- irradia-se o HfO_2 com nêutrons por 24 horas;
- misturam-se os óxidos CdO , TiO_2 e HfO_2 (o último já irradiado), em uma almofariz durante meia hora;
- prensa-se uma pastilha da mistura (pressão 1,5 ton, pastilha de 0,8 cm de diâmetro);
- coloca-se a pastilha da mistura, circundada por aproximadamente 20% de CdO em excesso, em um cadinho de quartzo;
- o cadinho (com a amostra e o excesso de CdO) é então colocado em um tubo de quartzo que é introduzido no forno a 1000°C , aquecido previamente;
- a amostra é sinterizada durante 100 horas em atmosfera ambiente;
- depois da sinterização raspam-se toda a superfície da pastilha e finalmente pulveriza-se a mesma durante 15 minutos em um almofariz. Assim a amostra está pronta para ser usada.

A seguir tomou-se pequena quantidade da amostra sinterizada a qual foi analisada por difração de raio-X cujo diagrama obtido é mostrado na Figura 3-9.

Comparam-se as raies obtidas no difratograma com os valores das referências^(1,38), verificando-se que a amostra assim obtida tem a estrutura do CdTiO_3 . A posição do “1% de Hf” na rede do titanato de cádmio é praticamente impossível de se detectar pelo método convencional de raio-X. Somente fazendo-se medidas acuradas das intensidades difratadas e utilizando-se uma alta potência de raio-X, seria possível a caracterização do posicionamento do Hf na rede.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA INTERPRETAÇÃO

IV.1 – Introdução

Neste capítulo descreveremos como a técnica de CAPD foi empregada. Além disso, apresentaremos os resultados obtidos discutindo a seguir sua interpretação. O estudo do GCE em CdTiO_3 no sítio do Ti, foi possível fazendo-se a substituição de alguns átomos de Ti por Hf na amostra de titanato de Cádmio, conforme a técnica descrita em III.5. Medidas de coincidências dos gamas em cascata provindos do decaimento do Ta^{181} possibilitaram as medidas de CAPD.

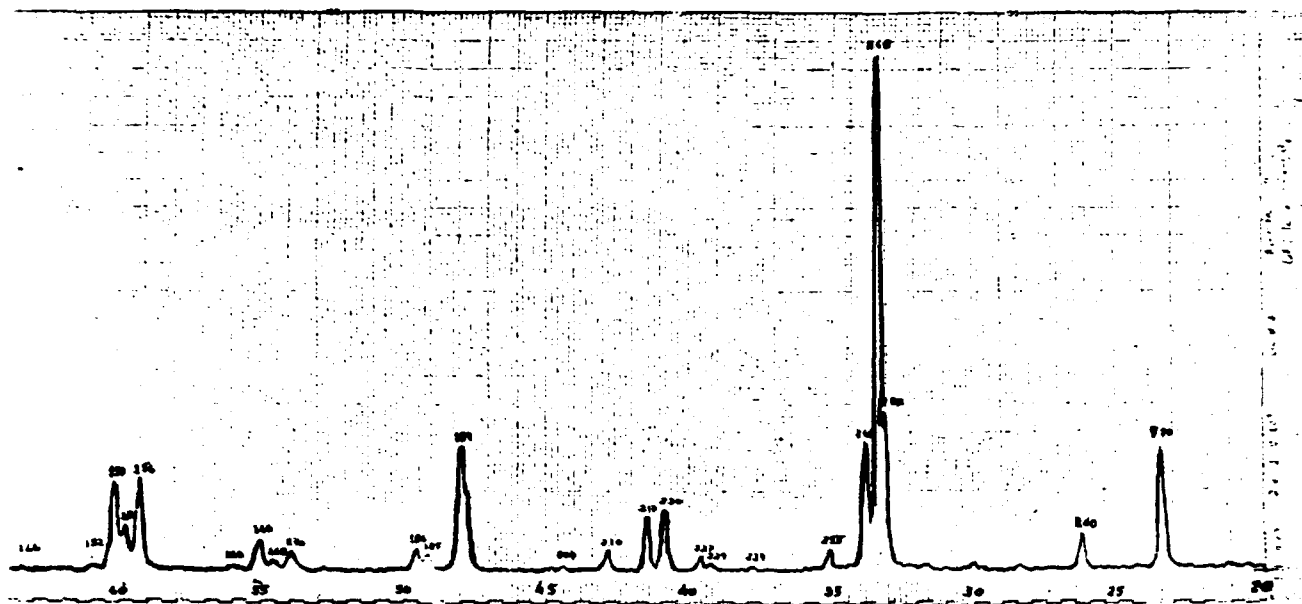


Figura 3.9 - Difratoograma do $\text{Cd}(\text{Ti}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})\text{O}_3$

IV.2 – O Ta^{181} como Núcleo de Prova Radioativo

O núcleo de prova foi obtido irradiando-se HfO_2 (em pó), com nêutrons do reator do IEA. O oxigênio irradiado com nêutrons, produz o isótopo radioativo O^{19} , que não interfere nas nossas medidas por ter meia vida muito curta (da ordem de 29,1 seg).

Os nêutrons capturados pelo Hf^{180} produzem o Hf^{181} radioativo que por sua vez decai por emissão β^- , com meia vida 42,5 d, populando os estados excitados do Ta^{181} . A reação é a seguinte:



Dentre os raios gama produzidos na desexcitação do Ta^{181} destacamos a cascata 133 keV – 482 keV, correspondente à desexcitação dos níveis de energia – 615 keV e 482 keV, respectivamente. Essa cascata foi utilizada em nossas medidas de CAPD.

O esquema de decaimento do Hf^{181} é complexo e pode ser encontrado na referência⁽¹⁶⁾. Para maior clareza damos na Figura 4-1 o esquema simplificado do seu decaimento.

IV.3 – A Aplicação da Técnica de CAP

O espectro total da energia dos gamas provindos do decaimento do Hf^{181} é mostrado na Figura 4-2, onde estão indicadas as janelas de energia usadas.

Usando-se uma fonte de Na^{22} , obtém-se o espectro "prompt" do TAC para as energias dos gamas do Ta^{181} (133 keV e 482 keV). A calibração em tempo do equipamento é feita introduzindo-se diversas linhas de atraso no ramo "stop" do circuito eletrônico (TAC).

O resultado dessa calibração é mostrado na Figura 4-3, e a resolução em tempo obtida foi de 2,5 nseg.

As coincidências atrasadas do Hf^{181} em amostra de $CdTiO_3$ foram medidas em dois ângulos, 90° e 180° . Para cada ângulo, medimos as coincidências pelo tempo de 60 minutos, em ciclos e automaticamente, até integralizarem uma média de 90 mil coincidências no início do espectro (tempo zero). Para esse número de coincidências coletamos dados por aproximadamente 2 dias para cada ângulo. A taxa de contagens era uma média de 130 coincidências por segundo.

A distância entre a fonte e os detectores foi de 5,5 cm para os dois detectores e a centragem da amostra foi melhor que 1%.

Para cada espectro foi feita a correção para as coincidências acidentais. No entanto, não foi necessário levar em conta o efeito de absorção da fonte, pois o uso de fontes de pequena espessura requer, para as presentes medidas, correções menores que o próprio erro estatístico – mesmo considerando-se as baixas energias dos gamas usados.

Os espectros das coincidências atrasadas para a amostra de $(CdTiO_3)_{99}Hf$ foram medidos em duas temperaturas, a saber: temperatura ambiente ($\sim 20^\circ C$) e temperatura do nitrogênio líquido ($-196^\circ C$).

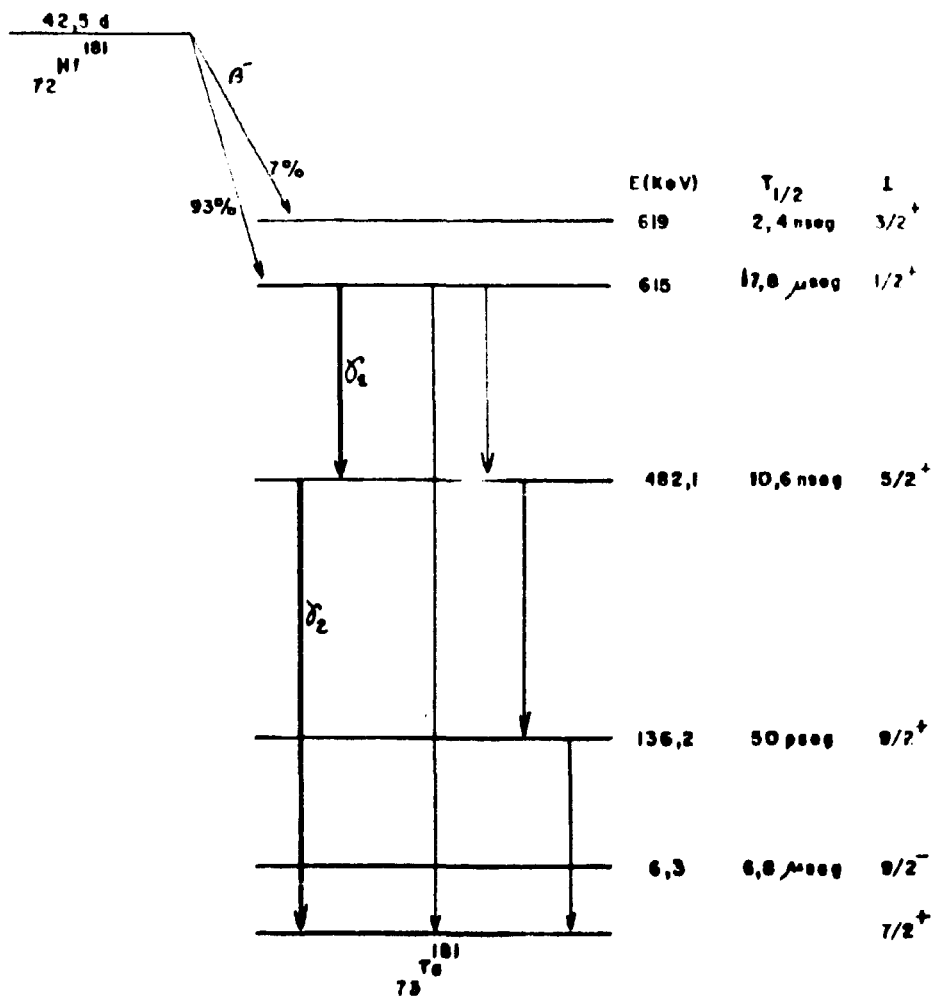


Figura 4.1 - Esquema simplificado do decaimento do Hf^{181} , extraído da refer. (26)

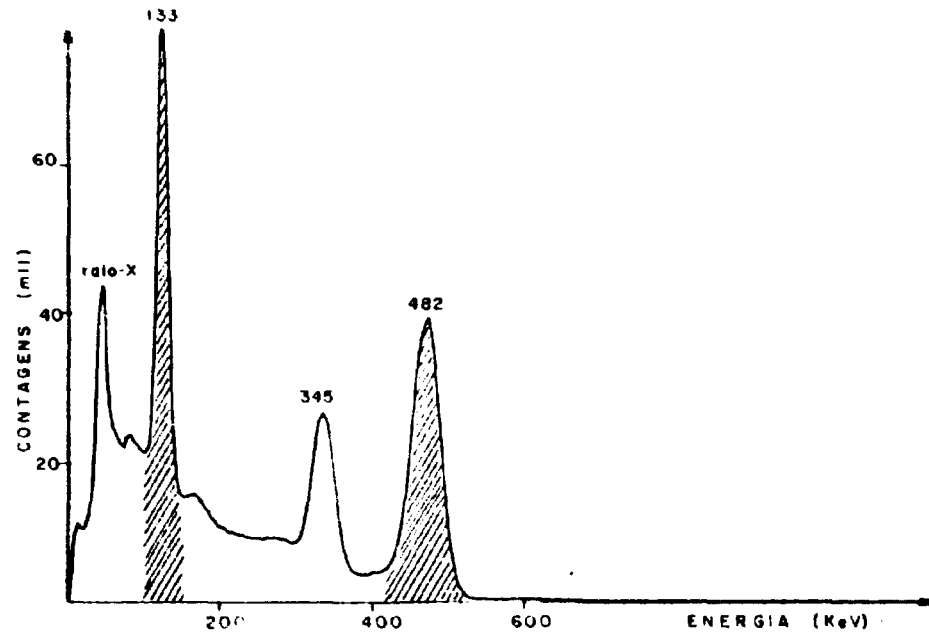


Figura 4.2 – Espectro típico de energia dos gamas provindos do decaimento do Hf^{181}

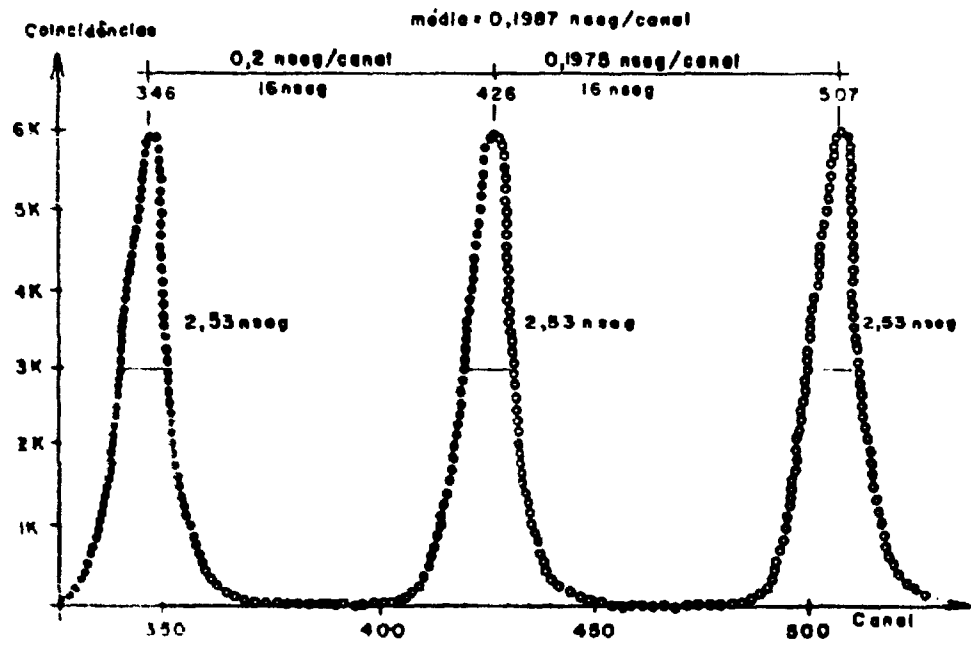


Figura 4.3 - Calibração em tempo do equipamento através do espectro "prompt" do Na²²

Com o espectro das coincidências atrasadas, calcula-se então $A_{22}(t)$. Quando A_{44} é desprezível, obtém-se $A_{22}(t)$ a partir da razão:

$$\frac{2(W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t))}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} = A_{22}(t)$$

onde $W(\theta, t) = 1 + A_{22}(t) P_2(\cos\theta)$ e $A_{22}(t) = A_{22} G_{22}(t)$

Obtém-se assim a curva experimental de $A_{22}(t)$ para a qual o erro é calculado pela seguinte expressão:

$$\text{ERRO} = \frac{6 \sqrt{W(270^\circ, t) W(180^\circ, t) [W(270^\circ, t) + W(180^\circ, t)]}}{[W(180^\circ, t) + 2W(270^\circ, t)]^2}$$

Em seguida faz-se o ajuste por mínimos quadrados de $G_{22}(t)$ experimental com a expressão teórica de $G_{22}(t)$, dada em 1.5-9. Desse ajuste obtemos η (parâmetro de assimetria do GCE) e w_1 (frequência para a menor transição de energia, conforme 1.5-5). Tendo-se w_1 e no caso de $l = 5/2$ podemos calcular V_{zz} (componente máxima do GCE), da seguinte maneira^(39,40):

Calcula-se a "frequência de interação quadrupolar" w_Q , determinando-se primeiro w_0 :

$$w_0 = \frac{w_1}{\sqrt{3 + \eta^2}} \times \frac{0,56695}{\sin 1/3 (\arccos \beta)}$$

$$\beta = \frac{80(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad \text{e} \quad \alpha = \sqrt{\frac{28}{3}(3 + \eta^2)}$$

(No caso de simetria axial ($\eta = 0$), temos $w_0 = w_1$).

Definindo $w_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I - 1)\hbar}$, temos $w_Q = w_0/6$ donde extraímos o valor de V_{zz} . Adota-se o valor $Q = 2,51 \pm 0,15$ barn⁽³³⁾ para o momento de quadrupolo elétrico nuclear do estado intermediário correspondente ao nível 482 keV do Ta^{181} . Desta maneira, do ajuste de $G_{22}(t)$ experimental com $G_{22}(t)$ teórico (eq. 1.5-9), obtemos η , w_1 , δ e V_{zz} .

IV.4 – Medidas de CAPD em $(CdTiO_3)_1\%Hf$ e Seus Resultados

As medidas iniciais foram feitas em amostra de $(CdTiO_3)_1\%Hf$, preparada como segue, segundo as referências^(1,2,38):

Uma pastilha contendo os óxidos de Cd, Ti e Hf em proporções estequiométricas foi colocada em um cadinho de quartzo; junto com esta pastilha foi colocada outra pastilha de CdO em excesso (20% da massa da pastilha a ser sinterizada); o cadinho com seu conteúdo foi introduzido em um tubo de quartzo, e este foi selado a vácuo (aproximadamente 10^{-6} Torr); o tubo selado foi levado ao forno e a amostra sinterizada a 1000°C durante 12 horas. O excesso de CdO foi introduzido para criar uma atmosfera de CdO e evitar a sublimação do CdO da amostra a ser sinterizada. As duas pastilhas não tiveram contacto entre si.

Para esta amostra obtivemos $A_{22}G_{22}(t)$ à temperatura ambiente cujo gráfico é mostrado na Figura 4.4. Uma comparação deste gráfico com o da Figura 4.5⁽⁷⁾, evidencia uma semelhança entre eles.

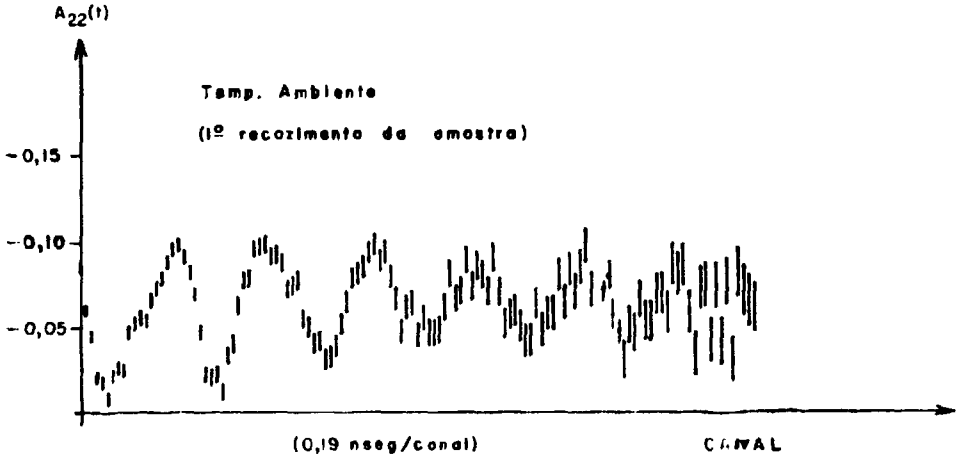


Figura 4.4 - $A_{22}G_{22}(t)$ x tempo. Amostra de $(CdTiO_3)1\%Hf$, sinterizada à $1000^\circ C$ durante 12 horas

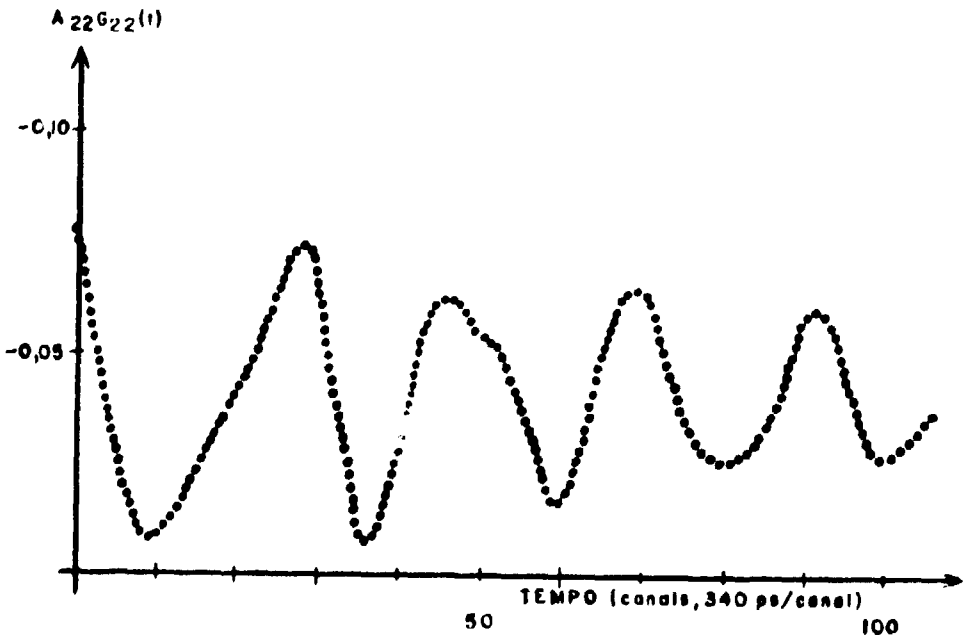


Figura 4.5 - $A_{22}G_{22}(t)$ x tempo. HfO_2 referência (7)

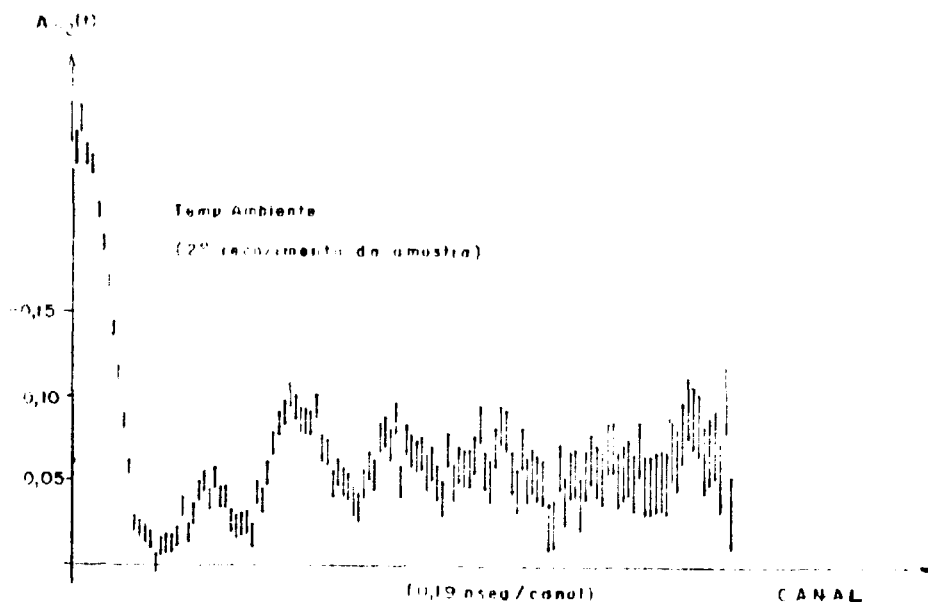


Figura 4.6 — $A_{22}G_{22}(t)$ x tempo. Amostra sinterizada por mais 100 horas, com pastilha de excesso de CdO sem contacto.

Essa comparação mostra claramente que foi obtida a frequência quadrupolar para o Hf em HfO_2 e não para o Hf em $CdTiO_3$ no sítio do Ti, como desejávamos. Consequentemente, o processo seguido para a preparação da amostra em estudo não se mostrou adequado para a difusão do Hf no titanato de cádmio.

A seguir sinterizamos a mesma amostra, durante 100 horas, sempre em presença de uma pastilha de CdO em excesso, mas sem contacto entre ambas. A curva de $A_{22}G_{22}(t)$ obtida para esta segunda amostra é mostrada na Figura 4-6.

Este resultado mostra o aparecimento de uma nova frequência sobreposta à frequência característica do HfO_2 . Isso significa que aparentemente houve uma difusão parcial do Hf no $CdTiO_3$, contudo, considerável parte do HfO_2 ainda não foi difundida.

Finalmente, preparamos o $(CdTiO_3)1\%Hf$ de acordo com o processo descrito em III.5. Mostramos na Figura 4-7 os espectros típicos de coincidências atrasadas, medidos à temperatura ambiente, em ângulos de 90° e 180° entre os detectores, respectivamente.

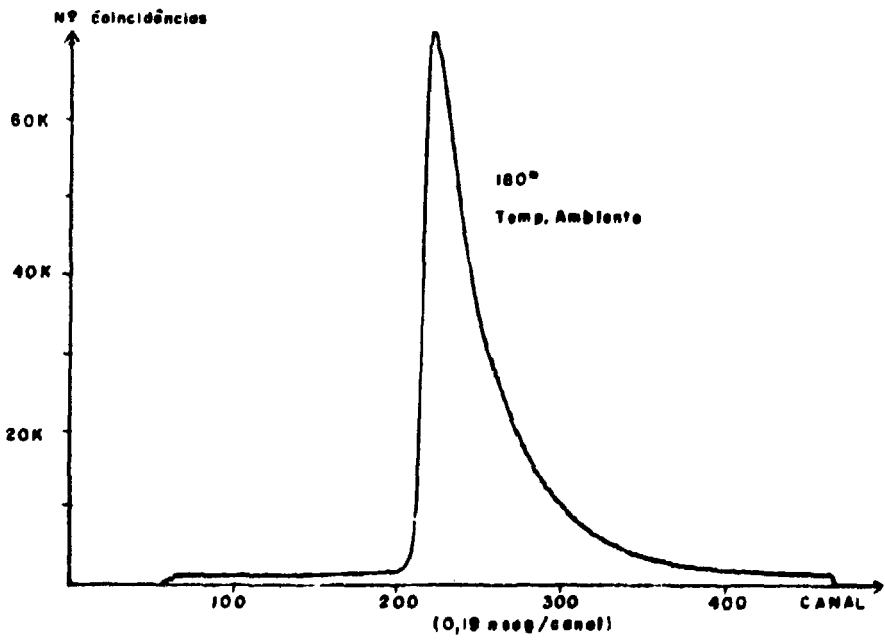
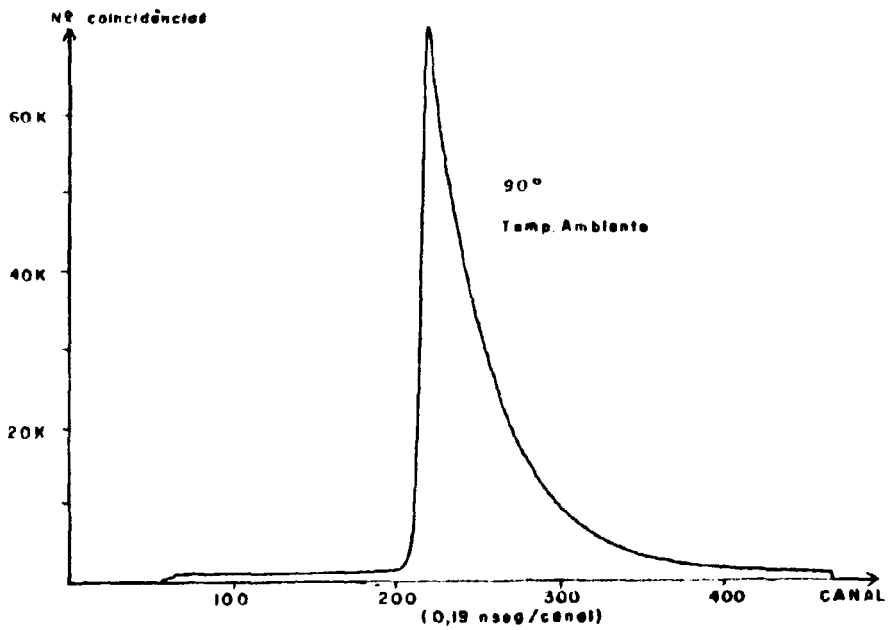


Figura 4.7 - Espectros típicos de coincidências atreçadas

Calculamos $A_{22}(t)$ a partir desses dados e fizemos o ajuste da curva obtida com a curva dada pela expressão teórica 1.5-9. Este resultado não apresenta a presença do HfO_2 , conforme se infere de uma simples comparação dessa curva com a curva mostrada na Figura 4-5.

A Figura 4-8 mostra $A_{22}(t)$ calculado neste caso, para a amostra à temperatura ambiente. Nesta figura, o resultado experimental está com barras de erro e a curva ajustada é mostrada em linha cheia contínua.

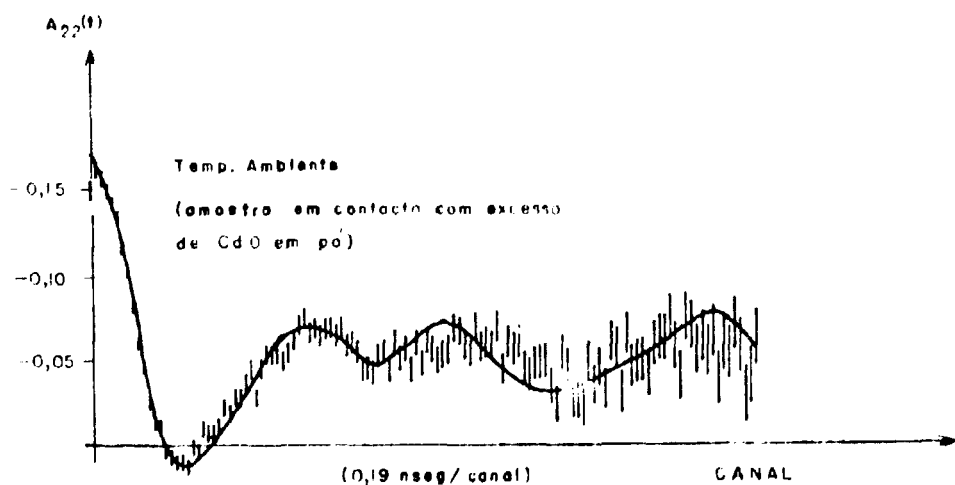


Figura 4.8 -- $A_{22}G_{22}(t)$ x tempo. Amostra de $(CdTiO_3)1\%Hf$, sinterizada 100 horas conforme III.5

O ajuste somente foi possível com duas frequências, indicando que a impureza de Hf ocupa no CdTiO_3 dois sítios com simetrias diferentes. Os parâmetros correspondentes ao ajuste da curva experimental de $A_{22}G_{22}(t)$ da Figura 4-8 são os seguintes, conforme Tabela IV.1:

Tabela IV.1
Parâmetros Obtidos para a CAPD do Ta^{181} em CdTiO_3 no Sítio do Ti. Amostra sec. III.5.

	w_1 (MHz)	η	δ	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)	%
sítio A	$72,1 \pm 1,4$	$0,86 \pm 0,10$	0,06	4,98	40
sítio B	$44,2 \pm 0,6$	$0,58 \pm 0,03$	0,06	3,89	60

A penúltima coluna mostra a componente máxima do GCE (V_{zz}), calculada a partir dos parâmetros experimentais, conforme formalismo da seção IV.3.

Na Figura 4-9 mostra-se a curva de $A_{22}(t)$ obtida para a mesma amostra à temperatura do nitrogênio líquido.

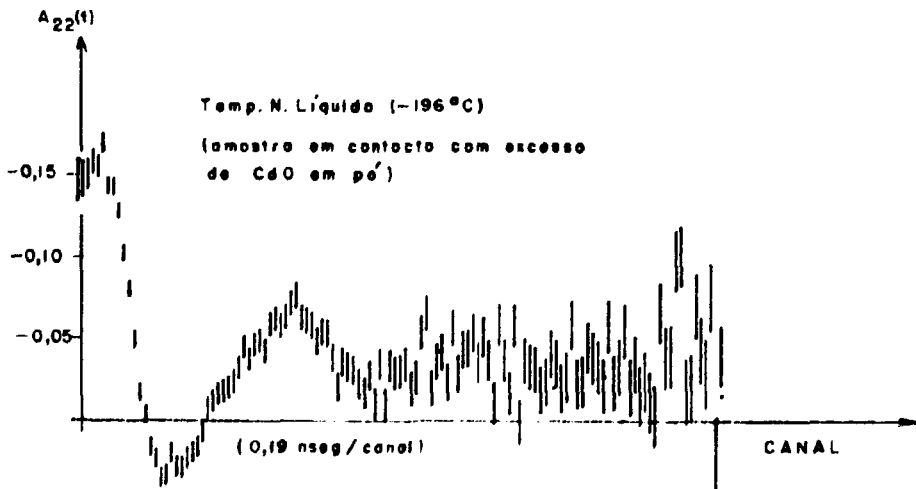


Figura 4.9 - $A_{22}(t)$ x tempo. Amostra sinterizada 100 horas, preparado conforme III.5

A forma da curva é semelhante à obtida à temperatura ambiente, contudo, as frequências quadrupolares são maiores sendo este aumento da ordem de 7% como é esperado, face a contração da rede cristalina com o decréscimo da temperatura. É conveniente ressaltar que a variação da interação quadrupolar com a temperatura é também uma evidência de que não há na amostra HfO_2 em quantidade considerável ($< \sim 5\%$), já que a frequência quadrupolar característica do HfO_2 não variou com a temperatura, pelo menos no intervalo de 196°C até aproximadamente 600°C , conforme verificamos em medidas adicionais, que não estão incluídas neste trabalho.

Antes da discussão dos presentes resultados, é oportuno mencionar que a técnica de CAPD possibilitou uma investigação da difusão da impureza, que dificilmente poderia ser feita por outras técnicas como por exemplo, raio-X, que usualmente são insensíveis a 1% de impurezas.

IV.5 – Discussão e Interpretação dos Resultados

Usando-se o modelo de carga pontual podemos calcular o GCE em um determinado sítio por um processo iterativo⁽³⁶⁾ e que pode ser resumido assim:

Centramos o sistema de coordenadas no sítio que queremos estudar e calculamos o GCE devido às cargas que o rodeiam somando o GCE produzido por cada uma das cargas. Como a intensidade do GCE é proporcional a $1/r^3$ (r = módulo da coordenada de posição da carga), à medida que a carga se distancia do sítio considerado, o GCE que ela gera cai bruscamente. Então, após poucas células distantes o GCE produzido por um íon da rede, no sítio considerado, é praticamente desprezível. Assim essa somatória deve convergir rapidamente. As expressões das 9 componentes V_{ij} do GCE podem ser encontradas na referência⁽⁴⁰⁾. Esse cálculo é feito por computador e informações sobre o programa utilizado, podem ser encontradas na referência⁽²⁾. Obtemos por este cálculo os parâmetros V_{zz} e η .

Entretanto, esse cálculo é para simples cargas pontuais e não se espera que ele reproduza corretamente o valor do GCE, já que existem outras importantes contribuições ao V_{zz} , como por exemplo, covalência e dipolos, que não serão levados em consideração no presente cálculo. Contudo, o parâmetro de assimetria η , que depende unicamente da geometria do cristal é de maior importância na comparação do cálculo com os resultados experimentais^(2,12).

Conforme medidas de difração de raio-X⁽²³⁾, existem dois possíveis grupos espaciais a que pode pertencer o CdTiO_3 que são $\text{Pc}2_1n$ e $\text{Pcmn}(2)$. Para cada um desses grupos espaciais existem quatro sítios possíveis para o Ti. Essas estruturas sugeridas originaram-se da estrutura ortorrômbica original com quatro moléculas na célula unitária, mediante deslocamentos de certos íons de suas posições originais. Na realidade esse estudo de difração de raio-X não consegue estabelecer a qual dos dois grupos espaciais o titanato de cádmio pertence. Conforme referência⁽²⁾, foram feitas medidas de CAPD no sítio do Cd e deste sítio, aparentemente o núcleo de prova vê uma estrutura tipo $\text{Pcmn}(2)$.

O grupo espacial $\text{Pc}2_1n$ é semelhante ao grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$. Para passarmos do $\text{Pc}2_1n$ para o $\text{Pcmn}(2)$, fizemos as seguintes restrições: os deslocamentos dos íons do Ti são nulos; os deslocamentos na direção do eixo y dos íons de Cd e dos oxigênios do grupo 1 são também nulos e finalmente os deslocamentos dos oxigênios dos grupos 2 e 3 são iguais em módulo. Na Tabela IV-2 são mostradas as coordenadas de posição e seus deslocamentos para todos os íons pertencentes à célula unitária do CdTiO_3 no grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$.

Usando as coordenadas dadas para os dois grupos espaciais, foram calculados o GCE e η nos quatro sítios do Ti e para cada um dos grupos espaciais, conforme cálculo iterativo descrito anteriormente. O programa de cálculo convergiu para uma somatória de onze células.

Para o grupo espacial $\text{Pc}2_1n$ obtivemos pelo cálculo nos quatro sítios possíveis para o Ti, os mesmos valores para η e também os mesmos valores para V_{zz} , que são os seguintes:

$$V_{zz}^{\text{calc.}} = 42,0 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$$

$$\text{Pc2}_1\text{n} \left\{ \begin{array}{l} \eta^{\text{calc.}} = 0,83 \end{array} \right.$$

Tabela IV.2

Coordenadas das Posições Iônicas na Célula Unitária do
CdTiO₃ (Grupo Especial Pcmn(2))

	x	y	z
Cd	0 + 0,006	3/4	0 + 0,016
	0 - 0,006	1/4	0 - 0,016
	1/2 + 0,006	1/4	1/2 - 0,016
	1/2 - 0,006	3/4	1/2 + 0,016
Ti	1/2	0	0
	1/2	1/2	0
	0	1/2	1/2
	0	0	1/2
O (Grupo 1)	0 - 0,03	3/4	1/2 + 0,05
	0 + 0,03	1/4	1/2 - 0,05
	1/2 + 0,03	3/4	0 + 0,05
	1/2 - 0,03	1/4	0 - 0,05
O (Grupo 2)	1/4 + 0,05	0 - 0,03	1/4 + 0,06
	1/4 - 0,05	0 - 0,03	3/4 + 0,06
	3/4 - 0,05	1/2 - 0,03	3/4 - 0,06
	3/4 + 0,05	1/2 - 0,03	1/4 - 0,06
O (Grupo 3)	1/4 + 0,05	1/2 + 0,03	1/4 + 0,06
	1/4 - 0,05	1/2 + 0,03	3/4 + 0,06
	3/4 - 0,05	0 + 0,03	3/4 - 0,06
	3/4 + 0,05	0 + 0,03	1/4 - 0,06

Para o grupo espacial Pcmn(2) o cálculo mostrou que os valores de η e V_{zz} diferem da ordem de 10% para os quatro sítios possíveis do Ti, com os seguintes valores médios:

$$V_{zz}^{\text{calc.}} = 27,5 \times 10^{17} \text{ x V/cm}^2$$

$$\text{Pcmn}(2) \left\{ \begin{array}{l} \eta^{\text{calc.}} = 0,56 \end{array} \right.$$

Na Tabela IV-3 estão apresentados os valores dos parâmetros η e V_{zz} , calculados para os dois grupos espaciais bem como os dados obtidos experimentalmente.

Tabela IV.3

Comparação dos Valores Obtidos Experimentalmente com os Calculados, para os Parâmetros η e V_{zz} , no Sítio do Ti em CdTiO_3

		η	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)
Experimental	sítio A	0,85	4,98
	sítio B	0,58	3,69
Calculado	$Pc_{2,1}n$	0,83	42,0
	$Pcmn(2)$	0,56	27,5

Observa-se da Tabela IV-3, que o cálculo para os 2 grupos espaciais concorda bem com os resultados experimentais obtidos pelo ajuste de curvas para o parâmetro de assimetria (η) dos dois sítios. O valor de V_{zz} calculado difere dos valores obtidos experimentalmente da ordem de 10 vezes mais.

Mas, como mencionado anteriormente, o parâmetro de assimetria (η) é que é o parâmetro mais sensível à mudança de geometria do cristal e portanto, a rigor, só ele é comparado com os cálculos.

Como uma segunda evidência, mostramos a razão entre as frequências obtidas experimentalmente para os sítios A e B e a razão entre as duas frequências obtidas pelo cálculo. Elas são aproximadamente iguais:

$$\text{RAZÃO ENTRE AS 2 FREQUÊNCIAS} \left\{ \begin{array}{l} \text{Experim.} - 72/44 = 1,63 \\ \text{Calc.} - 623/336 = 1,85 \end{array} \right.$$

Este resultado mostra mais uma evidência a favor da hipótese feita, já que a contribuição de covalência deve ser da mesma ordem para ambas as frequências.

Resumindo, os resultados das presentes medidas podem ser interpretados com a suposição que no CdTiO_3 existem 2 grupos distintos de átomos de Ti. Um dos grupos, que é aproximadamente 40% de todos os átomos de Ti, pertence à simetria do cristal correspondente ao grupo espacial $Pc_{2,1}n$ e o outro grupo pertence ao grupo espacial $Pcmn(2)$. Por outro lado, como já foi mencionado, as medidas de CAPD em CdTiO_3 no sítio do Cd mostram que o núcleo de prova vê uma distribuição de cargas correspondente ao grupo espacial $Pcmn(2)$.

Uma possível interpretação para esta diferença pode ser o fato de que o núcleo de prova no sítio do Ti é mais sensível à distribuição de cargas de oxigênio já que no átomo de Ti (no caso

substituído por Hf), está no centro do octaedro de oxigênios enquanto o Cd localiza-se entre os octaedros de oxigênios. É claro que devem ainda ser consideradas outras possibilidades como posições intersticiais da impureza bem como distorções da rede pela impureza. Devido a pequena concentração de impureza de Hf é improvável que haja interação impureza-impureza.

Investigações adicionais, variando a quantidade de impureza de Hf bem como a temperatura poderão trazer informações importantes sobre as hipóteses acima.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi usada a técnica de CAPD para investigar a estrutura do CdTiO_3 . A amostra de titanato de cádmio foi sinterizada e dopada com 1% de Hf. Foi feita a análise dessa amostra por difração de raio-X onde verificou-se que sua estrutura era a do CdTiO_3 . Em seguida fizeram-se medidas preliminares de CAPD a qual revelou a presença de HfO_2 não difundido na amostra. Fizemos várias tentativas até conseguirmos a difusão completa do Hf na amostra de CdTiO_3 , sempre complementando a análise por difração de raio-X com medidas de CAPD. Este fato mostra a sensibilidade da técnica de CAPD para o estudo de estruturas cristalinas.

Das medidas de CAPD que fizemos na amostra em que o Hf se difundiu completamente na matriz de CdTiO_3 , obtivemos 2 sítios possíveis para o Hf ocupando a posição do Ti. Os cálculos feitos com base nos dois grupos espaciais previstos por Kay e Miles⁽²³⁾ ($\text{Pc}2_1\text{n}$ e $\text{Pcmn}(2)$), confirmaram os resultados experimentais.

Para dar continuidade a este trabalho devem ser feitas medidas por difração de raio-X, dos parâmetros da rede em função da temperatura e medidas por CAPD de V_{zz} e η , em função também da temperatura. Seria interessante realizar medidas na região de -220°C , onde foi sugerida a existência de uma transição de fase⁽²⁷⁾ bem como até 800°C , pois espera-se que existam transições de fase nesta região, como no CdHfO_3 .

Observamos também que a frequência quadrupolar sofreu um acréscimo de 7% quando passamos da temperatura ambiente para a temperatura do nitrogênio líquido, como é esperado. Estes resultados serão analisados em detalhe em trabalhos futuros, quando pretende-se fazer uma investigação mais completa.

ABSTRACT

The static electric quadrupole interaction of Ta^{181} in polycrystalline cadmium titanate at the titanium site has been measured using the time differential perturbed angular correlation technique.

The room temperature TDPAC data have been analysed in terms of quadrupole frequencies corresponding to two distinct sites for the Ta^{181} nuclei. The respective electric field gradients (EFG) and its asymmetry parameters are $|V_{zz}|_A = 4,98 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$, $\eta_A = 0,85$ and $|V_{zz}|_B = 3,69 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$, $\eta_B = 0,58$. The measurements carried out at -196°C show similar results indicating no phase transition which is followed by a large change in the crystal geometry in this temperature interval.

The room temperature results are compared with the EFG's calculated from a point charge model for the two already known space groups $\text{Pc}2_1\text{n}$ and $\text{Pcmn}(2)$ for the CdTiO_3 crystal. The marked sensitivity of the probe nucleus at the Ti site for the charge distribution as compared to the Cd site has been noted.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. AVER'YANOVA, L. N.; BELYAEV, I. N.; GOLTSOV, Y. I.; SOLOV'EV, L. A.; SPINKO, R. I.; PROKOPALO, O. I. Preparation and properties of cadium hafnate. *Soviet. Phys. solid St.*, 10(11):2698-9, May 1969.
2. BAUMVOL, I. *Aplicação da correlação angular perturbada ao estudo de interação quadrupolares em perovskitas*. Porto Alegre, 1977. (Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
3. BAUMVOL, I. J. R.; ZAWISLAK, F. C.; SAXENA, R. N.; JAHNEL, L. C. Electric quadrupole interactions in the CdTiO₃ perovskite. *J. Phys. Chem. Solids*, 39:175-8, 1978.
4. BHIDE, V. G. & HEDGE, M. S. Mossbauer effect for Fe⁵⁷ in ferroelectric lead titanate. *Phys. Rev. B*, 5(9):3488-99, May 1972.
5. BLAT, J. M. & WEISSKOPF, V. F. *Theoretical nuclear physics*. New York, N. Y., Wiley, 1952.
6. BLUME, M. Hyperfine structure in a fluctuating environment. In: MATTHIAS, E. & SHIRLEY, D. A., editores. *Hyperfine structure and nuclear radiations: proceedings of a conference held at Asilomar, Pacific Grove, California, U. S. A., August 25-30, 1967*. Amsterdam, North-Holland, 1968. p.911-27.
7. BODENSTEDT, E. *Quadrupole interactions and quadrupole moments, in angular correlations in nuclear desintegrations*. Rotterdam, Rotterdam University, 1971.
8. BRADY, E. L. & DEUTSCH, M. Angular correlation of successive gamma-ray quanta. *Phys. Rev.*, 72(9):870-1, Nov. 1947.
9. EVANS, R. D. *The atomic nucleus*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1955.
10. FATUZZO, E. & MERZ, W. J. *Ferroelectricity*. Amsterdam, North-Holland, 1967.
11. FERGUSON, A. J. *Angular correlation methods in gamma-ray spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1965. p.5.
12. FORKER, M.; HAMMESFAHR, A.; LOPEZ-GARCIA, A.; WOLBECK, B. Study of the electric quadrupole interaction in antiferroelectric PbHfO₃ by perturbed γ - γ angular correlations and Mossbauer spectroscopy. *Phys. Rev., B*, 7(3):1039-47, Feb. 1973.
13. FRAUENFELDER, H. & STEFFEN, R. M. Angular correlations in alpha, beta and gamma-ray spectroscopy. In: SIEGBAHN, K. 1965. cap. 19.
14. GABRIEL, H. Theory of the influence of environment on the angular distribution of nuclear radiation. *Phys. Rev.*, 181(2):506-21, May 1969.
15. GLASS, J. C. & KLIWER, J. K. Static quadrupole interaction of ⁴⁴Sc in barium titanate. *Nucl. Phys.*, A115:234-40, 1968.
16. GOERTZEL, G. Angular correlation of gamma-rays. *Phys. Rev.*, 70(11/12):897-909, Dec. 1946.
17. GRINDLAY, J. *An introduction to the phenomenological theory of ferroelectricity*. Oxford, Pergamon, 1970. (International series of monographs in natural philosophy, 26).

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IFA foram revistas e enquadradas na NB-66 de ABNT.

18. HAAS, M. R. & GLASS, J. C. Perturbed directional correlation of ^{44}Sc in lead titanate. *Phys. Rev., B*, 4(1):147-50, Jul. 1971.
19. HAMILTON, D. R. On directional of successive quanta. *Phys. Rev.*, 58:122-31, Jul. 1940.
20. JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. 2. ed. sem local, Wiley, sem data.
21. JONA, F. & SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. Oxford, Pergamon, 1962. (International series of monographs on solid state physics).
22. KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEAHNN, K. *Perturbed angular correlations (Introduction)*. Amsterdam, North-Holland, 1964.
23. KAY, H. F. & MILES, J. L. The structure of cadmium titanate and sodium tantalate. *Acta Crystallogr.*, 10:213-8, 1957.
24. KNYAZEV, A. S.; ZAKHAROV, V. P.; POPLAVKO, Y. M. Vibrational spectra of rhombically distorted perovskites. *Optics Spectrosc. (New York)*, 36(5):556-8, May 1974.
25. KRUGTEN, H. van & NOOIJEN, B. van. *Angular correlations in nuclear desintegration*. Rotterdam, Rotterdam University, 1971.
26. LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERLMAN, I. *Table of isotopes*. 6. ed. New York, N. Y., Wiley, 1967.
27. LYUBIMOV, V. N.; VENEVETSEV, Y. N.; ZHDANOV, G. S. *Soviet Phys. Crystallogr.*, 7:9, 1962.
28. MARTIN, G. & HEUGENBARTH, E. *Phys. Status Solidi, A*, 18:K151, 1973.
29. MATTHIAS, E.; SCHNEIDER, W.; STEFFEN, R. M. Nuclear level splitting caused by a combined electric quadrupole and magnetic dipole interaction. *Phys. Rev.*, 125(1):261-8, Jan. 1962.
30. MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proc. phys. Soc.*, 58(326):133-52, Mar. 1946.
31. MERZ, W. J. The electric and optical behaviour of BaTiO_3 single-domain crystals. *Phys. Rev.*, 76(8):1221-5, Oct. 1949.
32. MICHA, D. A. Perturbation of angular correlations by Randomly oriented, fluctuating magnetic fields. *Phys. Rev.*, 156(2):627-30, Apr. 1967.
33. NETZ, G. & BODENSTEDT, E. Measurement of the electric quadrupole moment of the 482 KeV state of ^{181}Ta by the time differential perturbed angular correlation technique. *Nucl. Phys.*, A208:503-13, 1973.
34. PEARSON, W. B. *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. Oxford, Pergamon, 1958. (International series of monographs on metal physics and physical metallurgy, v.4).
35. SAXENA, R. N.; MONTEIRO, N. T. S.; BAIRRIO NUEVO JR., A. *Espectrômetro automático para correlação angular gama-gama*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA-Pub-359).
36. SCHAFER, G.; HERZOG, P.; WOLBECK, B. Static electric quadrupole interaction of Ta and Hf ions in barium and lead titanate. *Z. Phys.*, 257:336-52, 1972.

37. SEYBOLT, A. U. & BURKE, J. E. *Procedures in experimental metallurgy*. New York, N. Y., Wiley, 1953.
38. SPINKO, R. I.; LEBEDEV, V. N.; KOLESOVA, R. V.; FESENKO, E. G. Growth and study of crystals of double oxides of cadmium with structures of the perovskite type. I. Cadmium hafnate. *Soviet Phys. Crystallog.*, 18(4):536-7, Jan. 1974.
39. STEFFEN, R. M. & FRAUENFELDER, H. *The influence of extranuclear fields on angular correlations, in perturbed angular correlations*. Amsterdam, North-Holland, 1964.
40. VASQUEZ, A. *Estudo experimental de interações quadrupolares estáticas e dinâmicas em sólidos pela correlação angular gama-gama*. Porto Alegre, 1973. (Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
41. ZAWISLAK, F. C. *Estudos experimentais de estrutura nuclear pelo método da correlação angular*. Porto Alegre, 1967. (Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul).



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-8011
Endereço Telefônico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR