



## Interacciones cuadripolares en SrZrO<sub>3</sub>

A. LÓPEZ-GARCÍA, R. E. ALONSO

Dpto. de Física, F. C. Exactas, UNLP e IFLP, CONICET, Calles 115 y 49, C. C. 67 1900 La Plata, Argentina

Las perovskitas SrMO<sub>3</sub> con M = Ru, Zr ó Hf presentan características estructurales muy similares. Son ortorrómbicas a temperatura ambiente (TA) y transitan a estructuras tetragonal (I4/mcm) y cúbica (Pm3m) a más alta temperatura. Estas diferentes estructuras están caracterizadas por la rotación del octaedro de oxígenos según distintos ejes, como si fuera una estructura casi rígida. Conforme aumenta la temperatura, se observa que en las transiciones de fase cambian los ejes de rotación, mientras que las distancias M-O permanecen casi constantes ( $\leq 1\%$ ), en todo el rango de temperaturas medido. En la transición de la fase tetragonal a cúbica la rotación es alrededor del eje *c* y el ángulo de rotación tiende a cero mediante la forma  $\phi(T) \sim \phi_0 (T_c - T)^\beta$ .  $\beta$  es el exponente crítico y se ajustaron valores muy próximos a  $1/2$ ,  $1/4$  y  $1/8$  para M = Hf, Zr y Ru, respectivamente. La estructura electrónica debería seguir los cambios observados en la estructura cristalina y puede ser estudiada mediante la interacción cuadripolar hiperfina usando la espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP). En esta contribución se analizan dichos resultados en SrZrO<sub>3</sub>.

*Palabras clave:* perovskitas, transiciones de fase, interacciones hiperfinas, defectos.

### Quadrupole interactions in SrZrO<sub>3</sub>.

The SrMO<sub>3</sub> compounds with M = Ru, Zr ó Hf display similar structures. They are orthorhombic at room temperature (RT) and transform into tetragonal (I4/mcm) and cubic (Pm3m) at higher temperatures. These structures are characterized by rotations of the quasi-rigid oxygen octahedron through different axes. As temperature increases the rotation axes changes at the transition temperature but the M-O distances remain almost constant (1%) in the whole temperature range. The crystallographic study of the tetragonal to cubic transformation shows that it occurs by the rotation  $\phi(T_c) \rightarrow 0$  of the rigid oxygen octahedron about the *c* axis. This transition is of second order and can be described by  $\phi(T) \sim \phi_0 (T_c - T)^\beta$ .  $\beta$  is the critical exponent and was fitted to  $1/2$ ,  $1/4$  and  $1/8$  for M = Hf, Zr and Ru, respectively. The electronic structure of these compounds should follows such changes and can be studied through the measurement of the quadrupole interaction as a function of temperature. In this contribution these results obtained by Perturbed Angular Correlations spectroscopy (PAC) for SrZrO<sub>3</sub> are discussed.

*Key words:* perovskites, phase transitions, hyperfine interaction, defects

## 1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos llamados perovskitas tienen una composición química de la forma AMO<sub>3</sub>. Bajo este nombre existe un número apreciable de compuestos y comprende elementos de la tabla periódica tal que la suma de las valencias de A más M sea 6. De acuerdo a su composición, estos óxidos tienen diferentes propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, de transporte, etc., que importa estudiar tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Presentan estructuras cristalinas sencillas y la fase de más alta temperatura es cúbica. En esta fase, los cationes A ocupan los vértices del cuerpo, los oxígenos el centro de las caras y el metal M el centro del cuerpo. Los cationes A forman una subred y los MO<sub>6</sub> otra, interpenetradas entre sí. Esto permite distinguir dos tipos de interacciones entre electrones, una caracterizada por la hibridización de los electrones "ns" del catión A con los electrones "sp" de los oxígenos y otra descrito por los mismos "sp" del oxígeno con los "nd" del cation M.

Conforme disminuye la temperatura, estos compuestos adoptan en ciertas temperaturas críticas, T<sub>c</sub> estructuras de menor simetría: tetragonal, ortorrómbica, etc., conservándose la misma disposición de aniones y cationes pero levemente desplazados y en forma asimétrica, de sus respectivas posiciones ocupadas en la fase cúbica. Estas transiciones de fase ocurren por tres mecanismos distintos y es de interés estudiar aquel que está caracterizado por las rotaciones del casi rígido octaedro oxígenos.

Este mecanismo que produce transiciones de fase, se observa en los compuestos SrMO<sub>3</sub> con M = Ru, Zr ó Hf, con configuraciones electrónicas 4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>, 4d<sup>2</sup>5s<sup>2</sup> y 5d<sup>2</sup>6s<sup>2</sup>, respectivamente. Las estructuras cristalinas fueron determinadas por difracción de rayos x o neutrones y se encontró que la transición de la fase tetragonal a cúbica (I4/mcm → Pm3m) para los tres óxidos ocurre a temperaturas T<sub>c</sub> del orden de ~950 K, ~1370 K y ~1370 K, respectivamente (1-3). En los tres materiales esta transición de fase es continua, donde el parámetro de orden es el ángulo  $\phi$  que describe la rotación del octaedro rígido, conforme T se acerca a T<sub>c</sub>:  $\phi(T) \approx \phi_0 (T_c - T)^\beta$  y  $\beta$  es el exponente crítico. Para los tres compuestos y en el mismo orden,  $\beta$  es  $-1/8$ ,  $-1/4$  y  $-1/2$ , respectivamente.

En el óxido SrHfO<sub>3</sub> ya ha sido estudiada la interacción hiperfina en función de la temperatura en el sitio M, usando las sondas <sup>181</sup>Ta y <sup>111</sup>Cd (4,5). Con la sonda <sup>181</sup>Ta, recientemente se ha medido SrRuO<sub>3</sub> (6) y SrZrO<sub>3</sub> y en esta contribución mostraremos los resultados obtenidos para este último, por medio de la espectroscopía de correlaciones angulares perturbadas (CAP), en el rango de temperaturas que va desde la temperatura ambiente (TA) hasta 1300K. La interacción hiperfina describe en este caso al tensor gradiente de campo eléctrico (gce) producido por las cargas que rodean a la sonda. La medida del gce en función de la temperatura permite observar transiciones de fase y en particular, estudiaremos la transición de la estructura tetragonal (I4/mcm) a la cúbica (Pm3m).

## 2. ESPECTROSCOPIA CAP

Para realizar el estudio CAP, se irradió una muestra comercial de  $\text{SrZrO}_3$  con neutrones térmicos usando un flujo de  $\sim 2 \cdot 10^{13}$  neutrones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , durante un tiempo aproximado de 12 horas y a  $\sim 330\text{K}$ . El circonio tiene como impureza natural aproximadamente 5% de hafnio. Mediante la reacción nuclear  $n + {}^{180}\text{Hf}$  se forma estados excitados del  ${}^{181}\text{Hf}^*$ , que decaen rápidamente al estado fundamental  ${}^{181}\text{Hf}$ , emitiendo un complejo espectro gama. Luego este isótopo en el estado fundamental y con una vida media de 42,4 d decae por desintegración beta a estados excitados del  ${}^{181}\text{Ta}$ , uno de los cuales con espín  $5/2^+$  y con energía de 482 keV, es la sonda CAP. El estudio hiperfino se realizó en el rango de temperaturas desde 923 a 1273 K y a TA. La concentración de impurezas Ta producida por la irradiación con neutrones es del orden de las ppm. El Zr también es activado produciendo otra impureza, también en el rango de los ppm.

Para medir los parámetros hiperfinos se usó un espectrómetro compuesto por dos detectores de CsF con resolución temporal de 0.7ns para las energías de la cascada 133-482 keV del  ${}^{181}\text{Ta}$ . La muestra fue colocada en un horno que permite alcanzar los  $\sim 1300\text{K}$  con una estabilidad de  $\pm 1 \text{K}$ . Los espectros de coincidencias para los ángulos entre detectores de 90 y 180°, fueron medidos durante uno o dos días a fin de lograr bajos errores relativos. Con las coincidencias  $C(90,t)$  y  $C(180,t)$ , donde  $t$  es el tiempo de vida del núcleo en el nivel intermedio, se calculó la función anisotropía definida por

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

que está relacionada con la curva de la rotación de espín  $G_{22}(t)$  por  $R(t) \approx A_{22} G_{22}(t)$ , donde la constante  $A_{22}$  depende de los espines de los estados nucleares involucrados en la cascadas y de las radiaciones nucleares emitidas. En  $G_{22}(t)$  está descrita la interacción hiperfina y cuando los campos son estáticos es una combinación lineal de funciones armónicas simples. Si los campos relajan,  $G_{22}(t)$  es proporcional a una exponencial decreciente con el tiempo. En el caso que la distribución de cargas produzca un gradiente de campo eléctrico (gce), la rotación de espín nuclear está dado por

$$G_{22}(t) = \sum \sigma_n \cos(\omega_n t) \exp(-\delta \omega_n t)$$

donde los coeficiente  $\sigma_n$  son funciones  $\eta$ , las frecuencias  $\omega_n$  dependen de  $\eta$  y  $\omega_Q$ , el coeficiente  $\delta$  es el ancho de línea y  $n$  va desde 0 a 2. El ancho de línea describe el desorden local en torno a la sonda. La frecuencia  $\omega_Q = eQV_{zz}/4I(2I-1)\hbar$  depende del momento cuadrupolar nuclear  $Q$  ( $2,51_{15}$  barns) y de la componente más intensa del tensor gce,  $V_{zz}$ . El parámetro  $\eta = [V_{xx} - V_{yy}]/V_{zz}$  mide la asimetría de dicho tensor, siendo la traza de éste nula.

De las curvas de rotación de espín, se deducen los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$ ,  $\eta$  y  $\delta$  mediante un programa de ajuste no lineal de la función  $G_{22}(t)$  a los valores medidos y dados por  $R(t)$ . En las figura 1 y 2 se muestra la función  $R(t)$  deducida de los espectros obtenidos a las temperaturas de 1173 K y 1200 K, próximos a  $T_C$ . Estos espectros corresponden a la estructura tetragonal y cúbica,

## 3. RESULTADOS

Dado que el  ${}^{181}\text{Ta}$  se produce por la irradiación del  ${}^{180}\text{Hf}$ , la sonda está en el sitio M. Las medidas a TA muestran que el gce es débil,  $\omega_Q = 16.1_r$ , asimétrico,  $\eta = 0.56_6$  y con un ancho de línea relativamente estrecho,  $\delta = 13.4\%$ . Los valores correspondientes para el rutenato son:  $\omega_Q = 21.3_4$ ,  $\eta = 0.47_3$  y  $\delta = 13.4\%$  y para el hafnato  $\omega_Q = 19.0_4$ ,  $\eta = 0.48_3$

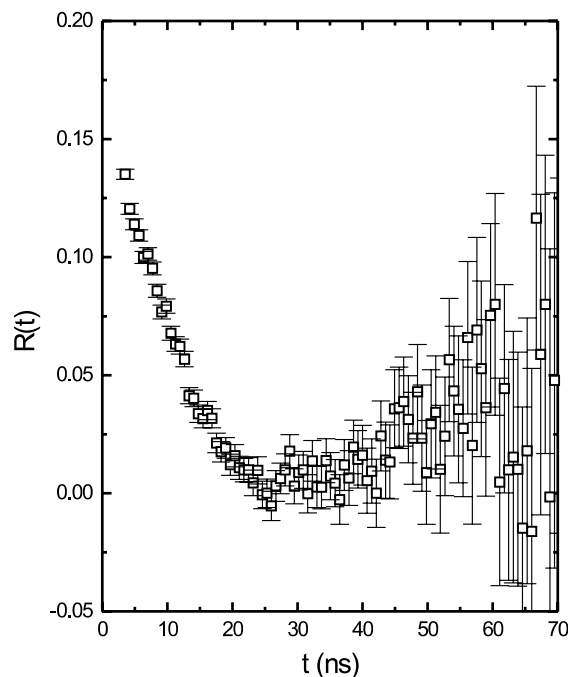


Figura 1. Espectro temporal  $R(t)$  en función del tiempo  $t$ , medido a 1173K

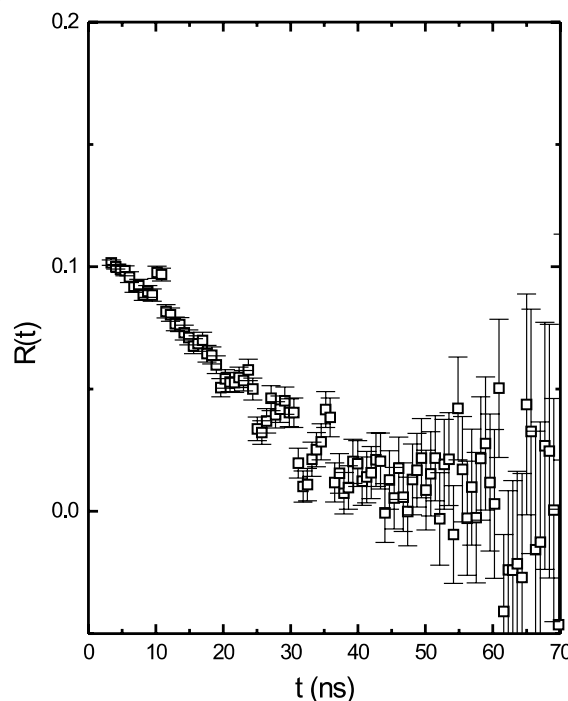


Figura 2. Espectro temporal  $R(t)$  en función del tiempo, medido a 1200K.

y  $\delta = 26\%$ . Si el gce fuera originado únicamente por los 6 oxígenos más próximos a la sonda, de acuerdo al modelo de cargas puntuales, aquel y la frecuencia cuadrupolar serían inversamente proporcionales al cubo de la distancia M-O. Esta cantidad está dada por  $\langle d \rangle = (a/2)^3$ , donde  $a$  es la constante de red de la celda pseudo cúbica para cada compuesto. Entonces en el modelo de cargas puntuales el producto  $\langle d \rangle \omega_Q$  sería constante. En la figura 3 se representa el producto  $\langle d \rangle \omega_Q$  en función de  $\langle d \rangle$ , observándose que la predicción del modelo de cargas puntuales es válida para el rutenato y el hafnato, pero no para el circonato, indicando que en este compuesto hay otras contribuciones al gce con respecto a los dos primeros.

El comportamiento de los parámetros hiperfinos con la temperatura es suave. La frecuencia cuadripolar disminuye en todas las fases y es recién en la transición tetragonal a cúbica donde se observa un cambio apreciable. El parámetro de asimetría muestra también cambios suaves y la dependencia es monótona creciente. En la fase cúbica como la frecuencia es baja y el ancho de línea apreciable, el parámetro  $\eta$  fue fijado en 0.5, que es valor ajustado en la mayoría de las perovskitas, medidas con la espectroscopía CAP.

El ancho de línea es también una función creciente con la temperatura. La transición tetragonal a cúbica se manifiesta de igual manera que en otras perovskitas: el valor de  $\delta$  en la fase cúbica es mayor que en la fase tetragonal indicando que el desorden es mayor para la estructura más simétrica.

En la figura 4 se ha dibujado la frecuencia cuadripolar en función de la temperatura, correspondiente tanto a la fase tetragonal como a la cúbica. A una temperatura comprendida entre 1173 y 1200 K donde se observa un cambio nítido, se ha producido la transición de fase. El estudio cristalográfico indica que la transición de fase ocurre cuando el ángulo de rotación  $\phi$  del casi rígido octaedro de oxígenos, se hace cero. La dependencia con la temperatura indica que el parámetro crítico es  $\beta \approx 1/4$  y la transición ocurre en  $T_c \approx 1370\text{K}$  (3).

En simetría cúbica el gce debe ser cero. El valor observado ( $\omega_{Q0} \approx 5,35$  Mrad/s) está probablemente relacionado con algún tipo de defecto, impurezas y vacantes de aniones y cationes, producidos durante la preparación del material. Ese fondo también está presente en todas las fases del circonato y para ajustar la dependencia con la temperatura de  $\omega_Q$  en la fase tetragonal, hay que restarle dicha contribución. Entonces como el gce es un tensor, restarlos significa que los ejes principales coinciden.

Si la frecuencia cuadripolar es también un parámetro de orden, en consecuencia, su comportamiento con la temperatura será similar a la de la rotación del octaedro de oxígenos expresado por ángulo  $\phi(T)$ . En la figura 4 se muestra el resultado del ajuste de  $\omega_Q(T) \approx A(T_c - T)^\beta + \omega_{Q0}$  a los puntos experimentales. Los parámetros ajustados son el exponente crítico  $\beta = 0.25_{13}$  y la temperatura crítica  $T_c = 1200_{30}$  K.

Los exponentes críticos determinados por ambos experimentos coinciden y describen transiciones de fase tricríticas (7). Referente a la posibilidad de que los espectros cristalográficos pueden ser ajustados por distorsiones del octaedro de oxígeno en lugar de su rotación (2), la independencia del parámetro de asimetría con la temperatura favorecería esta última posibilidad. Es decir, siendo el gce un parámetro de orden todas sus componentes tienen la misma dependencia con la temperatura. Los valores de la temperatura críticas determinados por ambas técnicas discrepan debido a que en espectroscopía CAP los tiempos de medición a cada temperatura son muchos más largos (del orden de 2 días) que los de difracción (un par de horas).

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio de la interacción cuadripolar hiperfina muestra que la distribución de cargas en SrMO<sub>3</sub>, con M = Zr, Ru y Hf, depende fuertemente de la naturaleza de la ligadura del catión M con los oxígenos y que la transición de fase de la estructura tetragonal a la cúbica es de segundo orden y al igual que los estudios cristalográficos está caracterizada por el exponente crítico del orden de 0.25.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. B.J. Kennedy, B.A. Hunter, "High-temperature phase transitions in SrRuO<sub>3</sub>". Phys.Rev. **B58**, 653-658 (1998).

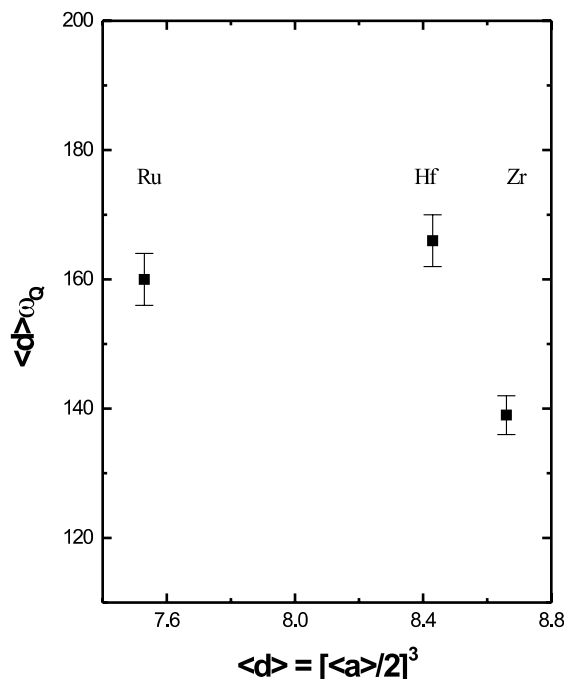


Figura 3. Los valores de  $\langle d \rangle \omega_Q$  en función de  $\langle d \rangle$  para SrMO<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

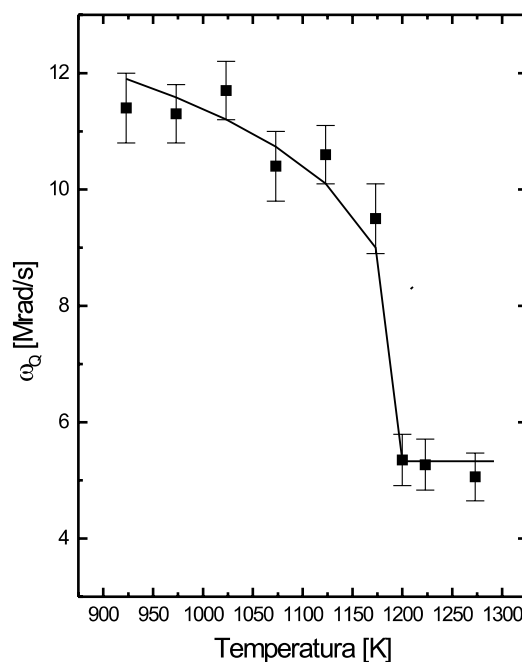


Figura 4. La frecuencia cuadripolar  $\omega_Q$  en función de la temperatura T.

2. B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, "High-temperature phase transitions in SrZrO<sub>3</sub>". Phys.Rev. **B59**, 4023-4027 (1999).  
 3. B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos, "High-temperature phase transitions in SrHfO<sub>3</sub>". Phys.Rev. **B60**, 2972-2975 (1999).  
 4. A. López-García, P. de la Presa, A.P. Ayala, "Temperature dependence of the hyperfine interaction at <sup>181</sup>Ta in SrHfO<sub>3</sub>". J. Sol. St. Chem. **159**, 1-6 (2000).  
 5. P. de la Presa, R.E. Alonso, A. P. Ayala, V.V. Krishnamurthy, K. P. Lieb, A. López-García, M. Neubauer, M. Uhrmacher, "Phase transitions in the SrHfO<sub>3</sub> perovskite measured with <sup>111</sup>In/<sup>111</sup>Cd PAC". Hyp. Interact. **120/121**, 479-483 (1999).  
 6. R.E. Alonso, A. López-García, en preparación.  
 7. J.M. Yeomans, "Statistical Mechanics of Phase Transitions". Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1997.