

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

APLICAÇÃO DA CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA
AO ESTUDO DE INTERAÇÕES QUADROPOLARES EM
PEROVSKITAS

ISRAEL BAUMVOL

Tese elaborada sob a orientação do Prof.
Fernando C. Zawislak e apresentada ao
Instituto de Física da UFRGS em preenchi-
mento parcial dos requisitos para a ob-
tenção do grau de Doutor em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de
Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora
de Estudos e Projetos (FINEP)

Porto Alegre

1977

AGRADECIMENTOS

Para realizar este trabalho contei com o apoio de muitas pessoas, às quais gostaria de expressar a minha gratidão.

Em primeiro lugar, ao Prof. Fernando C. Zawislak pelo privilégio que me concedeu, trazendo-me para o convívio de seu espírito empreendedor, mentalidade ampla e extrema maturidade científica e acompanhando com paciência inesgotável todas as etapas do trabalho.

Ao meu bom amigo Prof. Adalberto Vasquez que me sugeriu este trabalho e o acompanhou com vivo interesse e inúmeras sugestões, não obstante a grande distância que nos separou nestes últimos dois anos.

A todos os meus colegas, técnicos e pessoal administrativo que compõem o excelente ambiente de trabalho que desfrutamos aqui no Instituto de Física. Aos Profs. Euclides Fraga e Henrique Northfleet do Departamento de Físico-Química. A Rajendra N. Saxena e Lucia C. Jahnel do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

À Gelsa e à Laura que suportaram, abrandaram e alegraram estes dias áridos de estudante.

À Wally e ao Marlo pela amizade e carinho de todos os momentos.

RESUMO

Neste trabalho foram medidas as interações de quadrupolo elétrico nuclear do Hf^{181} e Cd^{111} em compostos do tipo perovskita, usando a técnica da correlação angular perturbada diferencial (CAPD).

No CaHfO_3 , que é uma perovskita paraelétrica num largo intervalo de temperaturas, observou-se um decréscimo sistemático e contínuo do gradiente de campo elétrico (GCE) que atua no sítio do Hf quando a temperatura cresce de 16 até 1000 K. Este resultado foi discutido em termos da influência da dilatação e das vibrações térmicas da rede sobre o GCE.

Medidas de CAPD na perovskita ferroelétrica CdTiO_3 permitiram a determinação do GCE que atua no sítio do Cd em temperaturas acima e abaixo de 50 K, que é uma temperatura crítica do cristal. A análise dos resultados permitiu estabelecer a estrutura do cristal a temperatura ambiente como sendo descrita pelo grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ e a natureza da transição a 50 K como sendo de uma fase ferroelétrica para outra.

Finalmente, a técnica da CAPD foi usada para investigar a variação do GCE que atua no sítio do Hf na perovskita ferroelétrica CdHfO_3 , ao redor das transições de fase. Verificou-se que o GCE é sensível às modificações da distribuição de cargas do cristal quando este sofre uma transição de fase. Os resultados experimentais foram analisados em termos da variação do GCE com a temperatura devido à variação dos parâmetros de rede e às vibrações térmicas da rede.

ABSTRACT

We have measured the nuclear electric quadrupole interactions of the Hf^{181} and Cd^{111} isotopes in perovskite type compounds, using the time differential perturbed angular correlation (TDPAC) technique.

In CaHfO_3 , which is paraelectric in a large range of temperatures, we observed a systematic and continuous decrease of the electric field gradient (EFG) at the Hf site when the temperature goes from 16 to 1000 K. This result was discussed in terms of the influence on the EFG of the lattice thermal dilatation and vibrations.

Measuring the TDPAC in the ferroelectric perovskite of CdTiO_3 we determined the EFG at the Cd site at temperatures above and below 50 K, which is a critical point of the crystal. The analyses of the results permitted to establish the structure of the crystal at room temperature as described by the $\text{Pcmn}(2)$ space group and the nature of the transition at 50 K as a ferroelectric-ferroelectric phase transition.

Finally, the TDPAC technique was used to investigate the variation of the EFG at the Hf site of the ferroelectric perovskite CdHfO_3 , around the critical temperatures. We have seen that the EFG is sensitive to the charge modifications of the crystal when a phase transition occurs. The experimental results were analyzed in terms of the EFG dependence on the lattice parameters variation and thermal lattice vibrations.

INDICE

Introdução

Capítulo I - Interação de Quadrupolo Elétrico Nuclear e Correlação Angular Perturbada

- I.1 - Interação de Quadrupolo Elétrico Nuclear 1
- I.2 - Correlação Angular - Resumo Teórico 9
- I.3 - Núcleos de Prova Radioativos Utilizados 15
- I.4 - Método de Medida e Tratamento de Dados 17

Capítulo II - Compostos do Tipo Perovskita

- II.1 - Estrutura 23
- II.2 - Propriedades e Aplicações 26
- II.3 - Estudos de Ferroeletricidade em
Perovskitas 29

Capítulo III - Estudo Experimental da Perovskita CaHfO_3

- III.1 - Preparação da Amostra e Propriedades
Conhecidas 43
- III.2 - Medidas de Correlação Angular Pertur-
bada 44
- III.3 - Análise e Interpretação dos Resultados
Obtidos 45
- III.4 - Sumário 56

Capítulo IV - Estudo Experimental da Perovskita CdTiO_3

- IV.1 - Introdução 60
- IV.2 - Preparação da Amostra e Propriedades
Conhecidas 61
- IV.3 - Medidas da Correlação Angular Perturbada 64
- IV.4 - Análise e Interpretação dos Resultados 66
- IV.5 - Sumário 72

Capítulo V - Estudo Experimental das Transições de Fase
do CdHfO_3

V.1 - Introdução	74
V.2 - Preparação e Principais Propriedades	74
V.3 - Medidas de Correlação Angular Perturbada em Função da Temperatura	76
V.4 - Análise e Interpretação dos Resultados	77
V.5 - Sumário	84
Conclusões	85
Bibliografia	90
Apêndice I	95
Apêndice II	101

INTRODUÇÃO

Neste trabalho são apresentados resultados do estudo de propriedades de compostos do tipo perovskita utilizando a técnica da correlação angular perturbada diferencial (CAPD).

Estes compostos são de grande interesse na física do estado sólido porque muitos apresentam anomalias drásticas na constante dielétrica a certas temperaturas, indicando a existência de transições de fase ferroelétricas. Transições de fase ferroelétricas ou antiferroelétricas em perovskitas representam uma coleção de exemplos de uma classe especial de transições de fase estruturais onde a passagem da fase de simetria alta para uma fase de simetria mais baixa é acompanhada do aparecimento de uma polarização elétrica espontânea.

A maioria das informações disponíveis sobre estes compostos foram obtidas por técnicas de difração de raios-X, difração de neutrons, espalhamento de luz e medidas de constante dielétrica e calor específico. Estes métodos observam, essencialmente, a resposta coletiva do sistema a uma perturbação externa e dão informações sobre a estrutura cristalina, deslocamentos de certos átomos, transições de fase e propriedades dielétricas.

Em contraste com estas técnicas, a CAPD mede a interação de um estado nuclear com campos externos atuantes no núcleo constituindo-se, portanto, num método de observação das propriedades locais (isto é, num sítio atômico) do sistema. Dentre as diversas grandezas físicas que podem ser extraídas de experiências de CAPD, uma de grande interesse é o gradiente

de campo elétrico (GCE) que atua num determinado sítio do cristal. Como o GCE reflete a distribuição microscópica de carga elétrica, sua determinação e especialmente a investigação da sua dependência com a temperatura dão informações valiosas sobre os mecanismos que governam o fenômeno da ferroeletricidade. Deve ser salientado que as técnicas de Efeito Mössbauer e Ressonância de Quadrupolo Nuclear conduzem a resultados da mesma natureza e eventualmente complementares aos da CAPD.

A exposição que segue foi dividida em cinco capítulos e dois apêndices. No capítulo I são tratados, resumidamente, alguns aspectos teóricos da interação de quadrupolo elétrico nuclear e da CAPD. Além disso, apresentam-se as cascatas gama-gama dos núcleos de prova utilizados nas medidas, algumas características dos métodos de medida, redução e ajuste de dados.

O capítulo II contém informações básicas sobre a estrutura e as propriedades dos compostos do tipo perovskita com ênfase no comportamento ferroelétrico dos mesmos. Apresentam-se, também, alguns resultados obtidos com as diversas técnicas experimentais utilizadas na investigação das propriedades mencionadas.

A parte experimental deste trabalho começa no capítulo III onde é mostrada a variação da frequência de interação quadrupolar nuclear do Ta^{181} com a temperatura na fase paraelétrica da perovskita $CaHfO_3$. Os resultados experimentais são analisados em termos da influência da dilatação térmica e das vibrações térmicas da rede sobre a interação de quadrupolo nuclear.

Os capítulos IV e V descrevem as medidas de CAPD em função da temperatura nos sítios do Cd^{111} e Ta^{181} nas

perovskitas ferroelétricas de cádmio CdTiO_3 e CdHfO_3 . Os resultados experimentais são analisados utilizando métodos de soma na rede de cargas e dipolos pontuais, bem como uma série de informações a respeito dos mecanismos físicos que governam a ferroeletricidade destes cristais, disponíveis na literatura. Esta análise mostra a utilidade da técnica da CAPD para estudar propriedades estruturais e transições de fase, abrindo novas perspectivas para a correlação angular como método de investigação na física do estado sólido.

No apêndice I apresenta-se, resumidamente, o método de cálculo do GCE num modelo de cargas e dipolos pontuais e no apêndice II alguns dos programas de computador utilizados ao longo deste trabalho.

Finalmente, deve-se salientar que as medidas aqui relatadas e discutidas são parte de uma série de trabalhos desenvolvidos no Instituto de Física da UFRGS dentro de um programa de estudo de compostos do tipo perovskita (VA-76), (BA-77a), (BA-77b), (BA-77c), (BA-77d), (BA-77g). Algumas medidas usando o isótopo $\text{Cd}^{111\text{m}}$, de vida curta, foram feitas no Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

CAPÍTULO I

INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICO NUCLEAR E CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

I.1 Interação de Quadrupolo Elétrico Nuclear

A energia eletrostática de uma distribuição localizada de carga $\rho(\vec{r})$ em presença de um potencial externo $\phi(\vec{r})$ é dada por

$$W = \int \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1)$$

Se, na região do espaço em que $\rho(\vec{r})$ está localizada, os valores assumidos por $\phi(\vec{r})$ não são desprezáveis e suas variações são pequenas, então $\phi(\vec{r})$ pode ser expandido em série de Taylor mediante a escolha de uma origem adequada (JA-66)

$$\phi(\vec{r}) = \phi(0) + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \phi(0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 r_i r_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial r_i \partial r_j}(0) + \dots \quad (2)$$

Como $\vec{\nabla} \phi = -\vec{E}$, temos

$$\phi(\vec{r}) = \phi(0) - \vec{r} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 r_i r_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) + \dots \quad (3)$$

Além disso, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ e, portanto, pode-se subtrair $\frac{1}{6} r^2 \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ na equação (3):

$$\phi(\vec{r}) = \phi(0) - \vec{r} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) + \dots \quad (4)$$

Substituindo, agora, esta expressão do potencial eletrostático na equação (1) (que dá a energia de interação) e definindo o momento de dipolo elétrico

$$\vec{p} = \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5)$$

e o momento de quadrupolo elétrico

$$Q_{ij} = \int (3r_i r_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6)$$

obtemos:

$$W = q\phi(0) - \vec{p} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) + \dots \quad (7)$$

Esta expressão mostra claramente a forma com que os diferentes multipolos interagem com um campo externo: a carga com o potencial, o dipolo com o campo elétrico, o quadrupolo com o gradiente de campo elétrico (GCE) e assim sucessivamente.

O interesse do trabalho descrito nesta tese está na interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo atômico e o gradiente de campo elétrico gerado pelas cargas externas ao núcleo. Devido ao seu tamanho finito e a distribuição nem sempre esférica ou estacionária da carga elétrica, os núcleos atômicos apresentam momento de quadrupolo elétrico estático.

Por outro lado, a distribuição de cargas elétricas na coroa eletrônica de um certo núcleo bem como todas as outras cargas externas ao átomo considerado (íons numa rede cristalina ou elétrons de condução, por exemplo) podem gerar um gradiente de campo elétrico no núcleo. O Hamiltoniano que descreve

a interação do GCE com o momento de quadrupolo de um certo estado nuclear é dado por (ST-65):

$$H_Q = \frac{4}{5}\pi \sum_q (-1)^q T_2^q V_2^{-q} \quad (8)$$

onde T_2^q é o operador tensorial de ordem dois do momento de quadrupolo nuclear com componentes

$$T_2^q = \frac{4\pi}{5} \sum_j e_j r_j^2 Y_2^q(\theta_j, \phi_j) \quad (9)$$

sendo e_j as cargas no núcleo nos pontos (r_j, θ_j, ϕ_j) . O outro tensor que aparece no Hamiltoniano, V_2^q , é o operador tensorial do GCE externo:

$$V_2^q = \frac{4\pi}{5} \sum_k e_k \frac{1}{r_k^3} Y_2^q(\theta_k, \phi_k) \quad (10)$$

As componentes do tensor V_2^q podem ser escritas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} V_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_k e_k \frac{(3z_k^2 - r_k^2)}{r_k^5} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0} = \frac{1}{2} V_{zz} \\ V_2^{\pm 1} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_k e_k \frac{z_k (x_k \pm iy_k)}{r_k^5} = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \pm i \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \right)_{r=0} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm i V_{yz}) \end{aligned} \quad (11)$$

$$V_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_k e_k \frac{(X_k^2 + Y_k^2 \pm 2iX_k Y_k)}{r_k^5} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \pm 2i \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right) = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy})$$

Estas equações definem as componentes do tensor GCE. As componentes são escritas em termos das derivadas segundas do potencial gerado pelas cargas externas ao núcleo. O tensor V_{ij} é simétrico e, além disso, satisfaz a equação de Laplace $\sum_i V_{ii} = 0$. Assim sendo, pode-se escolher um sistema de coordenadas conveniente (x', y', z') tal que V_{ij} seja diagonal. Os eixos x' , y' e z' são chamados de eixos principais do tensor V_{ij} . No sistema de eixos principais, temos (VA-73):

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

$$V_2^{\pm 1} = 0 \quad (12)$$

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

onde η é o parâmetro de assimetria do tensor GCE, definido por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (13)$$

e $0 \leq \eta \leq 1$

Desta maneira, o tensor GCE fica completamente determinado conhecendo-se o valor de duas grandezas: V_{zz} e η .

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

Para calcular as componentes do tensor momento de quadrupolo T_2^q utiliza-se o teorema de Wigner-Eckart (BL-52):

$$\langle I m | T_\ell^q | I m' \rangle = (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & \ell & I \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle I || T_\ell || I \rangle \quad (14)$$

onde $\langle I || T_\ell || I \rangle$ é o elemento de matriz reduzido de T_ℓ .

Dado um estado nuclear, existe uma distribuição de cargas $\rho_{JM\alpha}(\vec{r})$ associada a este estado, a qual depende dos números quânticos $(JM\alpha)$ e possui simetria cilíndrica em torno do eixo z . Então, usando a definição de momento de quadrupolo elétrico dada pela equação (6), verifica-se que o único momento que não se anula é o Q_{33} . Assim, define-se o momento de quadrupolo de um estado nuclear (BL-52) como o valor de $\frac{1}{e} Q_{33}$ com a densidade de carga $\rho_{JM\alpha}(\vec{r})$, ou seja:

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \rho_{JM\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (15)$$

A seguir, com o auxílio da expressão de T_2^q dada na equação (9) e aplicando o teorema de Wigner-Eckart obtém-se:

$$eQ = 2 \langle II | T_2^0 | II \rangle = 2 \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I || T_2 || I \rangle \quad (16)$$

ou

$$\langle I || T_2 || I \rangle = \frac{1}{2} eQ \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}^{-1} \quad (17)$$

Este resultado permite obter as componentes de T_2^q :

$$T_2^0 = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{1}{2} (3I_z^2 - I)$$

$$T_2^{\pm 1} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \quad (18)$$

$$T_2^{\pm 2} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2$$

onde $I_{\pm} = I_x \pm i I_y$ (19)

Conhecidas as componentes dos tensores V_2 e T_2 , tem-se todos os elementos necessários para calcular o valor esperado do Hamiltoniano de interação entre o momento de quadrupolo nuclear Q e o GCE. O Hamiltoniano de interação quadrupolar

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

pode ser escrito, no sistema de eixos principais (VA-73):

$$H_Q = \hbar \omega_Q \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (20)$$

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

Como os estados nucleares cujas interações quadrupolares são estudadas neste trabalho possuem todos $I = \frac{5}{2}$, calcula-se os elementos de matriz de H_Q na representação $|\frac{5}{2} m\rangle$ e obtém-se:

$$\begin{aligned}
H_{mm'} = & \langle \frac{5}{2} m' | H_Q | \frac{5}{2} m \rangle = \hbar \omega_Q \{ \delta_{mm'} (3m^2 - \frac{34}{5}) + \\
& + \frac{1}{2} \eta \delta_{m\pm 2, m'} \sqrt{(\frac{5}{2} \mp m) (\frac{7}{2} \pm m) (\frac{3}{2} \mp m) (\frac{9}{2} \pm m)} \}
\end{aligned}
\tag{22}$$

Diagonalizando a matriz $H_{mm'}$, obtêm-se os auto-valores do operador H_Q , que são:

$$\begin{aligned}
E_{\pm 5/2} &= \frac{2}{3} \hbar \omega_Q \alpha \arccos \beta \\
E_{\pm 3/2} &= -\frac{2}{3} \hbar \omega_Q \alpha (\pi + \arccos \beta) \\
E_{\pm 1/2} &= -\frac{2}{3} \hbar \omega_Q \alpha (\pi - \arccos \beta)
\end{aligned}
\tag{23}$$

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

Ou seja, a interação quadrupolar separa um estado nuclear degenerado com $I = \frac{5}{2}$ em três níveis cujas energias são dadas pelas equações (23). As frequências de transição entre estes níveis são

$$\begin{aligned}\omega_1 &= \frac{E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} \\ \omega_2 &= \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}}{\hbar} \\ \omega_3 &= \frac{E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}}{\hbar} = \omega_1 + \omega_2\end{aligned}\tag{24}$$

O vínculo $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ permite escrever o parâmetro de assimetria η em função da razão $\frac{\omega_1}{\omega_2}$ (ST-65). Na figura I-1 são mostrados os valores das energias de separação quadrupolar e sua dependência com η . Na figura I-2 mostra-se a razão ω_1/ω_2 em função de η .

Existem diversos métodos para observar as frequências de transição entre estados nucleares separados por interação quadrupolar, como a Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN), o Efeito Mössbauer, Correlação Angular Perturbada e outras. Medindo as frequências ω_1 , ω_2 e ω_3 pode-se determinar a frequência de interação quadrupolar ω_Q e o parâmetro de assimetria η . Se o momento de quadrupolo elétrico Q do estado nuclear e o seu spin são conhecidos, a determinação de ω_Q implica na determinação de V_{zz} e, assim, ficam conhecidas as duas grandezas, V_{zz} e η , necessárias para o pleno conhecimento do tensor GCE.

I.2 Correlação Angular - Resumo Teórico

a) Correlação Angular gama-gama

A probabilidade de um núcleo emitir uma radiação gama em uma dada direção depende em geral da orientação relativa entre esta direção e o eixo do spin nuclear. A observação da anisotropia resultante é um importante meio de obter informações sobre propriedades nucleares e também acerca dos campos atuantes sobre os núcleos. A radiação proveniente do decaimento gama de um estado excitado do núcleo distribui-se isotropicamente porque os spins nucleares estão orientados aleatoriamente no espaço. Para que se possa observar uma anisotropia é necessário que, por algum processo, se obtenha uma população orientada de núcleos. Existem várias maneiras de obter esta orientação, sendo a correlação angular uma delas. Uma descrição detalhada do método da correlação angular, encontra-se nas referências (FR-65), (RO-67), (ZA-67).

Considere-se uma população de núcleos cujo decaimento radioativo se processa pela emissão de dois raios-gama em sucessão γ_1 e γ_2 como mostra a figura I-3:

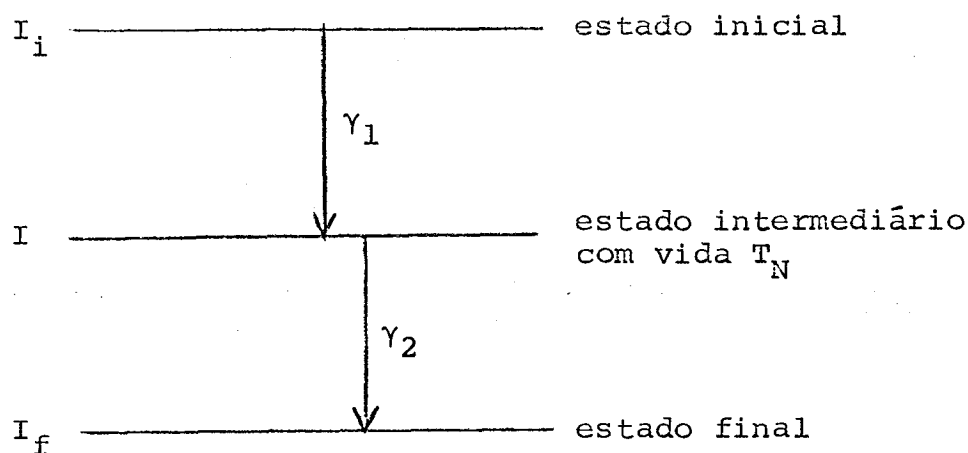


Figura I-3

Um evento deste tipo constitui uma cascata gama-gama. Sabemos que, observadas isoladamente, γ_1 e γ_2 são isotrópicas. Porém, devido ao fato da probabilidade de emissão depender da orientação relativa entre a direção de emissão e do spin nuclear, a detecção de γ_1 em uma dada direção corresponde a efetuar uma orientação da população de estados intermediários. A distribuição espacial de γ_2 em relação a direção de γ_1 apresentará então uma anisotropia, chamada correlação angular.

A função correlação angular entre γ_1 e γ_2 pode ser escrita como uma função do ângulo θ formado pelas direções de emissão das radiações γ_1 e γ_2 provenientes de uma cascata (FR-65):

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (25)$$

com k par e $k_{\text{máx}} = \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ onde I é o spin do estado intermediário, L_1 e L_2 as ordens multipolares mais altas de γ_1

e γ_2 respectivamente e $P_k(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre de ordem k .

Os coeficientes A_{kk} podem, por sua vez, ser escritos como:

$$A_{kk} = A_k^{(1)} \cdot A_{k'}^{(2)}$$

sendo

$$A_k^{(1)} = A_k(L_1, L_1', I_1, I, \delta_1)$$

e

$$A_{k'}^{(2)} = A_{k'}(L_2, L_2', I_f, I, \delta_2)$$

onde L e L' são as ordens multipolares envolvidas na transição e δ_1 e δ_2 as razões de mistura entre as diversas ordens multipolares envolvidas nas transições γ_1 e γ_2 , respectivamente.

A função de correlação angular não perturbada fica pois determinada por sete quantidades relacionadas com propriedades nucleares:

$$I_1, I, I_f, L_1, L_2, \delta_1 \text{ e } \delta_2$$

Para propósitos práticos a correlação angular pode ser expressa na forma

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos \theta) + A_{44} P_4(\cos \theta) + \dots \quad (27)$$

A determinação experimental de W a diversos ângulos permite obter as duas grandezas A_2 e A_4 .

b) Correlação Angular Perturbada

Dentre os diversos tipos de interação do estado intermediário nuclear que podem perturbar a correlação angular discute-se aqui somente a interação quadrupolar estática num polícrystal pois é o tipo de interação encontrado nos casos em estudo neste trabalho.

Foi dito no parágrafo anterior que a função $W(\theta)$ depende apenas de propriedades nucleares. Isto é verdade se, durante o tempo de vida do estado intermediário, a orientação do spin nuclear não é perturbada por nenhuma interação com campos externos. No caso de ocorrer uma interação, a correlação angular depende também da evolução no tempo do estado intermediário. Neste caso, a correlação angular é chamada de perturbada e o formalismo para este caso pode ser encontrado na referência (ST-65). A função correlação angular perturbada por campos extranucleares pode ser expressa na forma:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{kk'} \sum_{N_1 N_2} A_{kk'} G_{kk'}^{N_1 N_2}(t) \{(2k+1)(2k'+1)\}^{-1/2} \\ Y_k^{N_1*}(\vec{k}_1) Y_{k'}^{N_2}(\vec{k}_2) \quad (28)$$

onde \vec{k}_1 e \vec{k}_2 são as direções de emissão de γ_1 e γ_2 e $G_{kk'}$ é o fator de perturbação, o qual contém toda a informação física sobre a interação do estado intermediário. A forma geral de

$$G_{kk'}^{N_1 N_2} \text{ é:}$$

$$G_{kk'}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} \{(2k+1)(2k'+1)\}^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} I & I & k \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k' \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b' | \Lambda(t) | m_a' \rangle^* \quad (29)$$

onde $\Lambda(t)$ é o operador de evolução do estado intermediário.

Então, sendo H_Q o operador Hamiltoniano que descreve a interação do núcleo no estado intermediário com um campo externo, a equação de Schrödinger que o operador $\Lambda(t)$ satisfaz é:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Lambda(t) = -\frac{i}{\hbar} H_Q \Lambda(t) \quad (30)$$

No caso de interação estática, isto é, H_Q independente do tempo, a solução da equação de Schrödinger é da forma:

$$\Lambda(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_Q t\right) \quad (31)$$

Se, além disso, existe uma transformação T que diagonaliza H_Q na representação $|m\rangle$, então

$$\Lambda(t) = T^{-1} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) T \quad (32)$$

sendo E os autovalores de H . Isto permite escrever os elementos de matriz de $\Lambda(t)$ na representação $|m\rangle$:

$$\langle m_1 | \Lambda(t) | m \rangle = \sum_n \langle n | m_1 \rangle^* \exp(-\frac{i}{\hbar} E_n t) \langle n | m \rangle \quad (33)$$

Calculados os elementos de matriz do operador de evolução do estado intermediário pode-se, agora, substituí-los na expressão do fator de perturbação $G_{kk'}(t)$, obtendo:

$$G_{kk'}^{N_1 N_2}(t) = \sum (-1)^{2I+m_a+m_b} \{(2k+1)(2k'+1)\}^{1/2} \exp(i\omega_{nn'} t) \\ \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b \rangle \langle n' | m_a \rangle^* \\ \begin{pmatrix} I & I & k \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k' \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

com

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}$$

O fator de perturbação depende, portanto, das diferenças de energia entre os vários auto-estados de H_Q e de seus autovetores. No caso de interação de quadrupolo elétrico nuclear as frequências $\omega_{nn'}$ são dadas pelas equações (24) obtidas na secção anterior. Por outro lado, se a amostra é policristalina teremos diversos sistemas de eixos para os Hamiltonianos H_Q (um para cada microcristal) distribuídos aleatoriamente. O modo mais fácil de analisar o problema é partir da expressão da correlação angular obtida anteriormente, equação (28), e calcular o seu valor médio para todos os \vec{k}_1 e \vec{k}_2 possíveis, com a restrição de que o ângulo entre eles permaneça constante (DE-57), como ilustra a figura I-4. As propriedades de ortogonalização dos esféricos harmonicos simplificam o cálculo da média e o resultado é (ST-65):

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta) \quad (36)$$

onde

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{\mu} G_{kk}^{\mu\mu}(t) \quad (37)$$

Como foi mencionado na seção anterior, o interesse deste trabalho concentra-se na interação de quadrupolo elétrico nuclear estático de um estado nuclear com $I = \frac{5}{2}$ em amostras policristalinas. Para um estado $I = \frac{5}{2}$ existem três frequências de transição entre sub-níveis separados pela interação quadrupolar ω_1 , ω_2 e ω_3 e o fator $G_k(t)$ é da forma (AL-53), (ST-65), (VA-73):

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0} + \sigma_{k1} \cos \omega_1 t + \sigma_{k2} \cos \omega_2 t + \sigma_{k3} \cos \omega_3 t \quad (38)$$

onde os σ_{ki} são funções só de η e estão tabelados na referência (AL-53). Na figura I-5 mostra-se os gráficos de σ_{ki} em função de η para o caso $I = \frac{5}{2}$.

I.3 Núcleos de Prova Radioativos Utilizados

Nas medidas de correlação angular perturbada relatadas nos próximos capítulos foram utilizados, essencialmente, dois isótopos como núcleos de prova, que são o Ta^{181} e o Cd^{111} . Nestes isótopos foram selecionadas três cascatas gama-gama: 133-482 KeV no Ta^{181} , 173-247 KeV no Cd^{111} e 150-247 KeV também no Cd^{111} . Antes de entrar na descrição do método de medida é interessante apresentar as principais características destes isótopos, bem como seus estados excitados e os processos de população dos mesmos.

a) Ta¹⁸¹

A reação $\text{Hf}^{180} (n, \gamma) \text{Hf}^{181}$ produz o núcleo radioativo de Hf^{181} que é instável e decai por emissão β^- com meia vida de 42,5 d, populando estados excitados do Ta¹⁸¹. A figura I-6 mostra o esquema de níveis do Ta¹⁸¹, assinalando os níveis I_1 , I , I_f e as radiações γ_1 e γ_2 referentes a sequência mencionada acima.

Medidas de correlação angular não perturbada (DE-56), (GR-61), (MC-54), (SN-53) fornecem para A_2 e A_4 os valores seguintes:

$$A_2 = -0,285 \pm 0,005, \quad A_4 = -0,07 \pm 0,01$$

b) Cd¹¹¹

A figura I-7 apresenta o esquema de níveis do Cd¹¹¹ e nela estão indicadas duas cascatas gama-gama que passam através do mesmo estado intermediário a 247 KeV ($I = \frac{5^+}{2}$, $T_{\frac{1}{2}} = 84 \text{ ns}$).

A atividade de In¹¹¹ é obtida através da reação $\text{Cd}^{111} (p, n) \text{In}^{111}$, com energias de próton entre 10 e 20 MeV. O In¹¹¹ decai por captura de elétron para o Cd¹¹¹ populando o estado excitado a 419 KeV.

Por outro lado, a reação $\text{Cd}^{110} (n, \gamma) \text{Cd}^{111m}$ popula o estado metaestável do Cd¹¹¹ a 396 KeV, o qual decai por transição isomérica ($T_{\frac{1}{2}} = 49 \text{ min}$) dando a sequência de raios-gama de 150-247 KeV.

As referências (HA-73), (RA-73) dão

$$A_2 = -(0,180 \pm 0,002), \quad A_4 = (0,002 \pm 0,003)$$

para a cascata 173-247 KeV e

$$A_2 = -(0,16 \pm 0,002), \quad A_4 = (0,003 \pm 0,002)$$

para a 150-247 KeV.

I.4 Método de Medida e Tratamento de Dados

a) Medida de $W(\theta, t)$

A determinação experimental da correlação angular $W(\theta, t)$ é feita mediante a contagem do número de coincidências entre as radiações γ_1 e γ_2 em diversos ângulos θ .

Define-se coincidência a um ângulo θ como sendo a situação física caracterizada pela detecção no detector D_1 do γ_1 proveniente de um certo núcleo e, após um intervalo de tempo t , a detecção do γ_2 que lhe sucede na desintegração deste núcleo no detector D_2 , o qual forma um ângulo θ com D_1 .

Os detectores da radiação gama usados são compostos de cristais de NaI(Tl), fotomultiplicadoras RCA-8575 de 12 estágios e divisores de tensão. Um dos detectores, chamado D_1 , é mantido fixo e o outro, chamado D_2 , é móvel, podendo ser posicionado a ângulos θ variáveis de 90° a 270° em relação a C_1 .

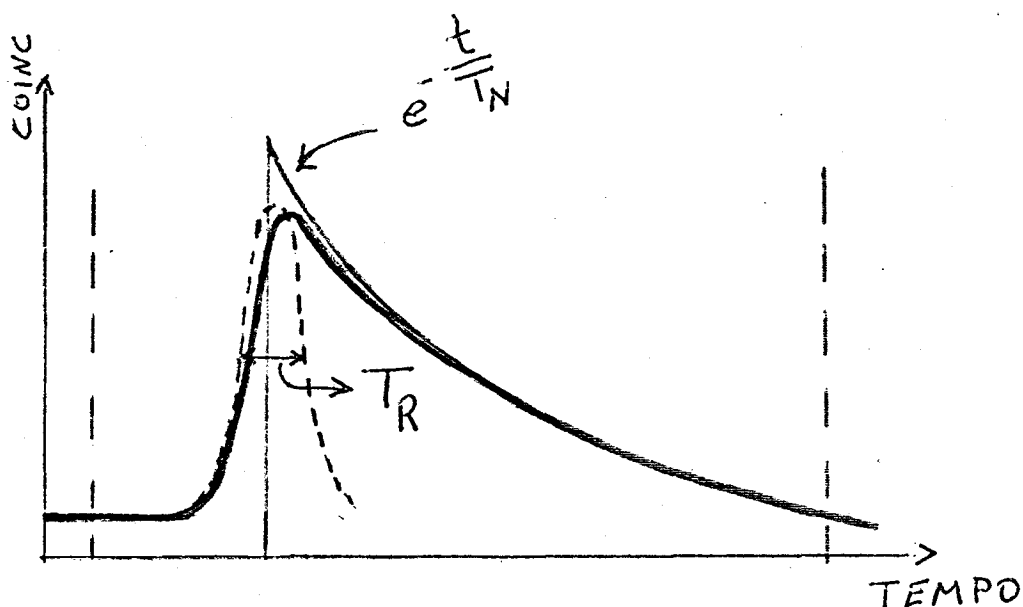
Devido a resolução em tempo finita do equipamento de medida, o intervalo de tempo t desde a detecção de γ_1 até a detecção de γ_2 é determinado dentro de uma certa precisão T_R ,

chamada resolução em tempo, a qual pode ser aproximada por uma gaussiana de largura completa a meia altura igual a T_R .

As magnitudes relativas da resolução em tempo T_R e da vida média do estado intermediário T_N definem duas situações limites de observação:

a) $T_N \ll T_R$ (Método Integral) - neste caso as medidas de coincidências só dependerão do ângulo θ entre os detectores pois não se pode precisar qual a separação temporal entre γ_1 e γ_2 . Portanto, o método integral da correlação angular não permite observar detalhes da evolução temporal do estado intermediário.

b) $T_N \gg T_R$ (Método Diferencial) - neste caso pode-se observar detalhes da evolução temporal da função correlação angular. Sendo T_R pequeno, porém não nulo, o que se observa experimentalmente é o resultado de uma convolução da evolução temporal da correlação angular com a resolução em tempo, conforme ilustra a figura



Na figura I-8 apresenta-se um esquema simplificado e em bloco da montagem experimental utilizada. O sistema de coincidência é do tipo convencional lento rápido (fast-slow). Os requisitos expostos acima são verificados pelas condições de medida: o ângulo de observação θ é obtido pelo posicionamento dos detetores. A identificação das radiações como sendo γ_1 ou γ_2 é feita pela sua energia (ramo lento). Impondo como uma condição de coincidência esta análise em energia, obtém-se a seleção dos gamas de interesse. A condição de sucessão no tempo $\gamma_1 + \gamma_2$ é verificada através de uma coincidência rápida em tempo (ramo rápido). Na figura I-9 mostram-se dois espectros típicos a 90° e 180° .

b) Tratamento de Dados

A partir destes dois espectros o coeficiente $A_{22}(t) = A_{22} G_{22}(t)$ é obtido mediante um cálculo simples. Cada ponto destes espectros deve satisfazer a relação

$$\begin{aligned} W(\theta, t) &= A_0 e^{-\lambda t} + A_2 e^{-\lambda t} G_2(t) P_2(\cos \theta) \\ &= A_0 e^{-\lambda t} \left\{ 1 + \frac{A_2}{A_0} G_2(t) P_2(\cos \theta) \right\} \end{aligned} \quad (39)$$

Fazendo, como é usual, $A_0 e^{-\lambda t} = N e^{\frac{A_2}{A_0}} = A_2$ obtêm-se:

$$W(\theta, t) = N \{ 1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos \theta) \} \quad (40)$$

Para o espectro a 90° esta expressão fica

$$W(90^\circ, t) = N \{ 1 + A_2 G_2(t) P_2(90^\circ) \} = N \{ 1 - 0,5 A_2 G_2(t) \}$$

e para o espectro a 180°

$$W(180^\circ, t) = N\{1 + A_2 G_2(t) P_2(180^\circ)\} = N\{1 + A_2 G_2(t)\}$$

Daí se obtêm os coeficientes $A_{22}(t)$:

$$A_{22}(t) = \frac{2\{W(180^\circ) - W(90^\circ)\}}{W(180^\circ) + 2W(90^\circ)} \quad (41)$$

sendo o erro experimental dado por

$$E(t) = \frac{2}{\sqrt{\frac{2}{3} \{W(180^\circ) + 2W(90^\circ)\}}} \quad (42)$$

O cálculo de $A_{22}(t)$ com os respectivos erros foi feito com o programa AQTRO, cuja listagem é dada no Apêndice II.

c) Procedimentos de Ajuste

A seguir descreve-se o procedimento adotado para ajustar as curvas experimentais de $A_{22}(t)$ obtidas com o programa AQTRO. Como primeiro passo para o ajuste de curvas teóricas aos dados experimentais, deve-se levar em conta a resolução em tempo finito do equipamento a qual, como foi dito, pode ser aproximada por uma gaussiana. Assim sendo, a curva experimental é encarada como resultante da convolução de $W(\theta, t)$ com uma gaussiana (veja a figura pg.18) de tal modo que o coeficiente $A_{22}(t)$ é dado por

$$A_{22}(t) = A_2 \frac{\int_0^\infty \left\{ \exp - \frac{1}{2}(t-t')^2/T_R^2 \right\} \exp(-\lambda t') G_2(t') dt'}{\int_0^\infty \exp\left\{-\frac{1}{2}(t-t')^2/T_R^2\right\} \exp(-\lambda t') dt'} \quad (43)$$

onde $\lambda = \frac{1}{T_N}$ e $G_2(t)$ é dado pela expressão (38):

$$G_2(t) = \sigma_{20} + \sigma_{21} \cos \omega_1 t + \sigma_{22} \cos \omega_2 t + \sigma_{23} \cos \omega_3 t$$

Esta expressão para $G_2(t)$ supõe que a interação quadrupolar é igual em todas as posições dos átomos radioativos, ou seja, os valores de ω_1 , ω_2 e ω_3 são únicos. Isto constitui uma idealização da situação real pois é de se esperar variações no valor do gradiente de campo elétrico devido a impurezas ou imperfeições do cristal. Uma análise mais completa deve admitir uma distribuição de valores do gradiente de campo elétrico em torno do valor central, a qual é incluída na expressão teórica como uma distribuição de probabilidades gaussiana (ou lorentziana) para a frequência ω_n (BE-69), (VA-73), (RO-76). Para o caso de distribuição gaussiana tem-se:

$$P(\delta, \omega_n) = (2\delta^2)^{-1/2} \exp \left\{ - \frac{(\omega_n - \omega_n^0)^2}{2\delta^2} \right\} \quad (44)$$

Fazendo a convolução da expressão (38) de $G_2(t)$ com esta distribuição de probabilidade $P(\delta, \omega_n)$ obtêm-se:

$$G_2(t) = \sum_n \sigma_{2n} \exp \left(- \frac{1}{2} \omega_n^2 \delta^2 t \right) \cos \omega_n t \quad (45)$$

com $\omega_0 = 0$.

Os dados experimentais foram ajustados com a ex

pressão (43) para $A_{22}(t)$ usando-se a expressão (45) para $G_2(t)$ no caso de se supor uma distribuição gaussiana de frequências (programa BTQG6) ou, no caso de se supor uma distribuição lorentziana de frequência, usando a expressão de $G_2(t)$ adequada (programa BTQL6).

O método de ajuste é o do χ^2 quadrado mínimo (BE-69), (VA-73) e os parâmetros livres são: A_2 , T_R , ω_1 , η , δ e o zero da escala de tempo.

d) Câmaras de Altas e Baixas Temperaturas

As medidas de correlação angular perturbada apresentadas nos próximos capítulos abrangem um intervalo de temperaturas desde 16 até 1000°K.

Para as medidas acima da temperatura ambiente foi utilizada uma câmara de alta temperatura com um controlador descritos nas referências (BR-76), (LI-74).

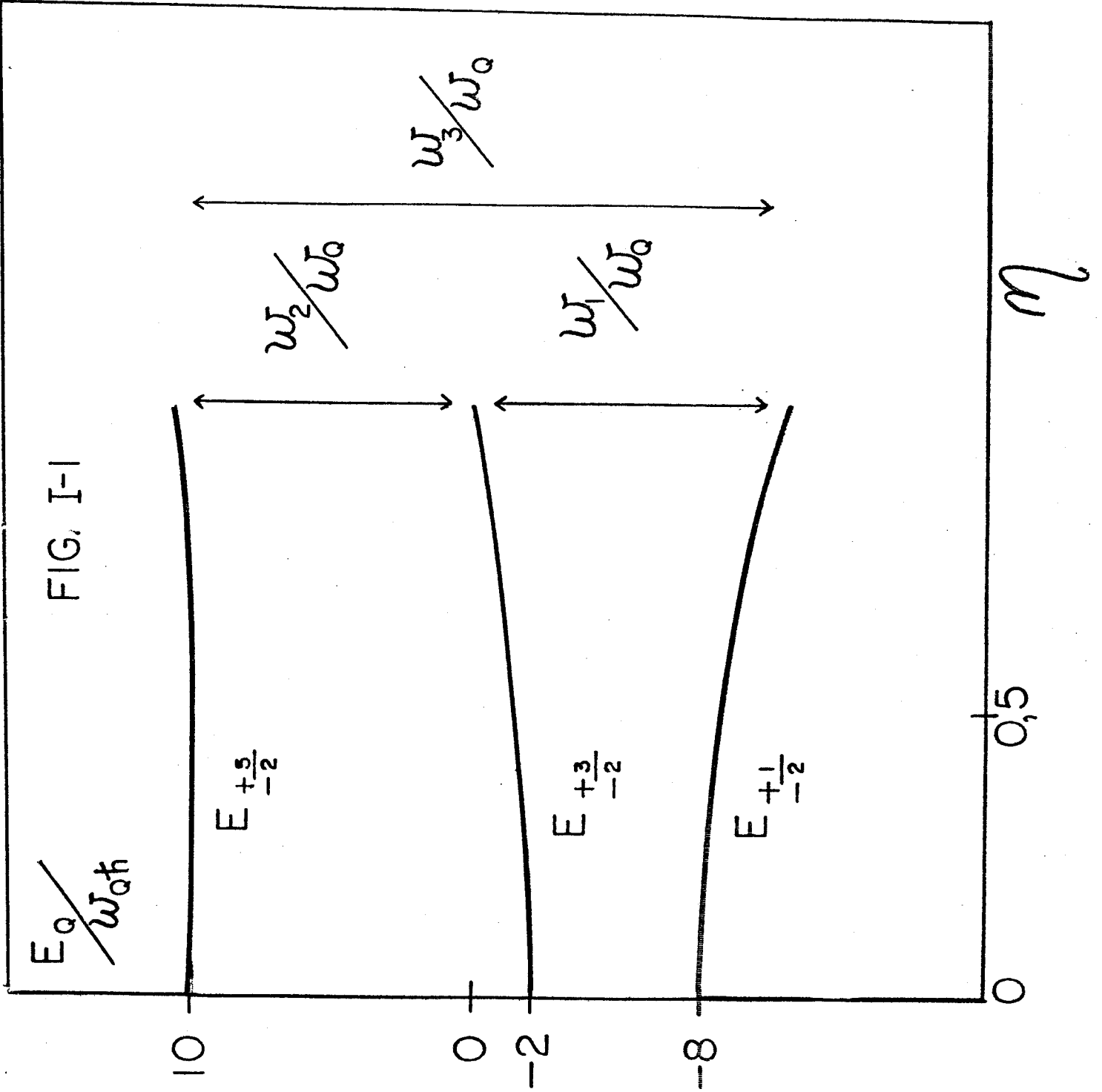
Para as medidas entre 77K e 293K foi utilizado um sistema de "dedo-frio" de cobre em vácuo com uma extremidade mergulhada num banho térmico de nitrogênio líquido e acoplado ao mesmo controlador descrito na referência (BR-76).

Finalmente, para as medidas a 16K foi utilizado um refrigerador a hélio "CRYODINE^(R) Helium Refrigerator" da Cryogene Technology (CR-70), especialmente adaptado para medidas na mesa automática de correlação angular.

LEGENDAS

- Figura I-1 Energias de separação quadrupolar de um estado $I = \frac{5}{2}$ em função de η
- Figura I-2 Razão entre as frequências de transição w_1/w_2 em função de η
- Figura I-5 Coeficientes σ_{ki} em função de η para $I = \frac{5}{2}$
- Figura I-6 Esquema de decaimento do Ta^{181}
- Figura I-7 Esquema de decaimento do Cd^{111}
- Figura I-8 Diagrama de blocos do arranjo experimental para medidas de CAPD
- Figura I-9 Espectros de coincidências típicos a 90° e 180°

FIG. I-1



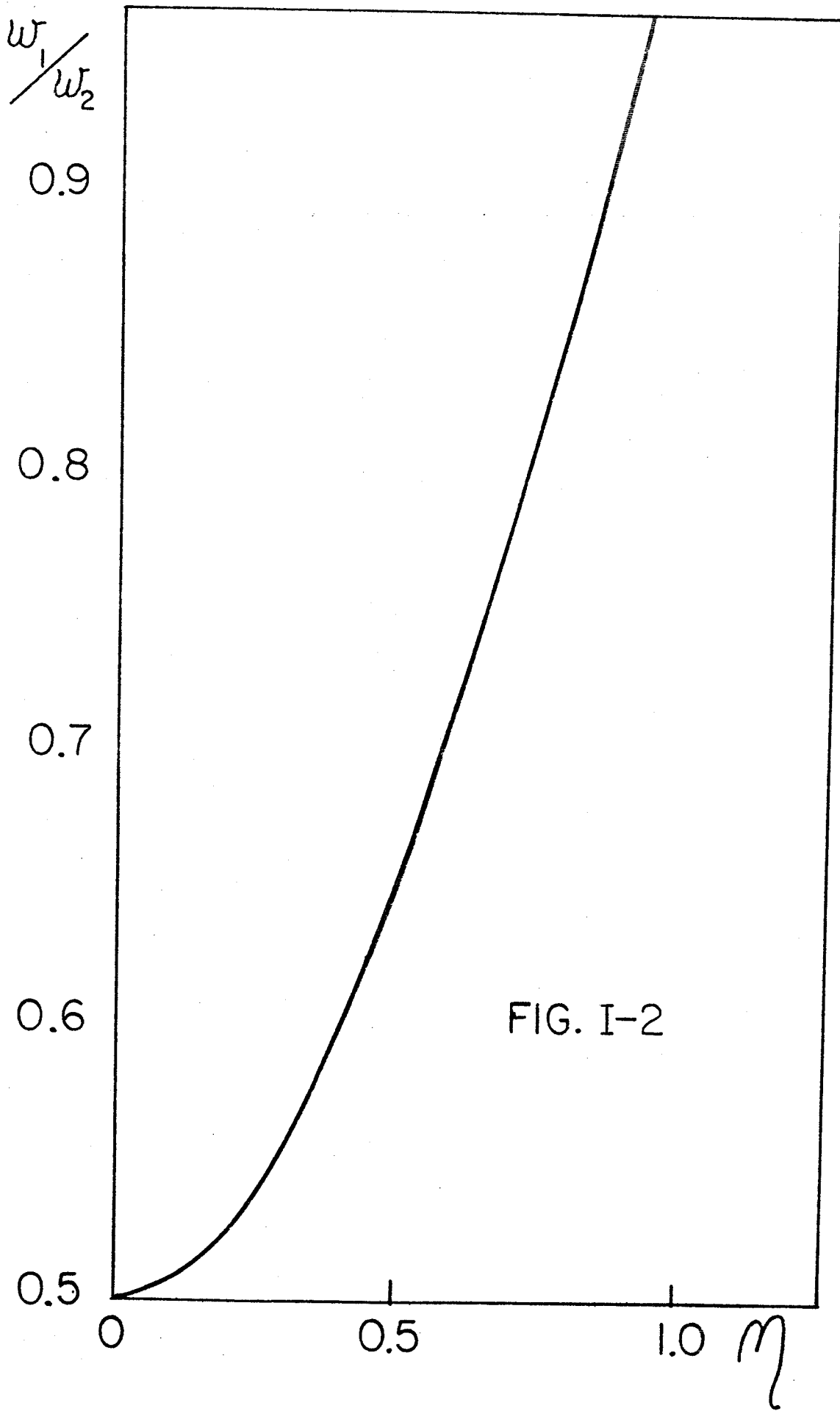
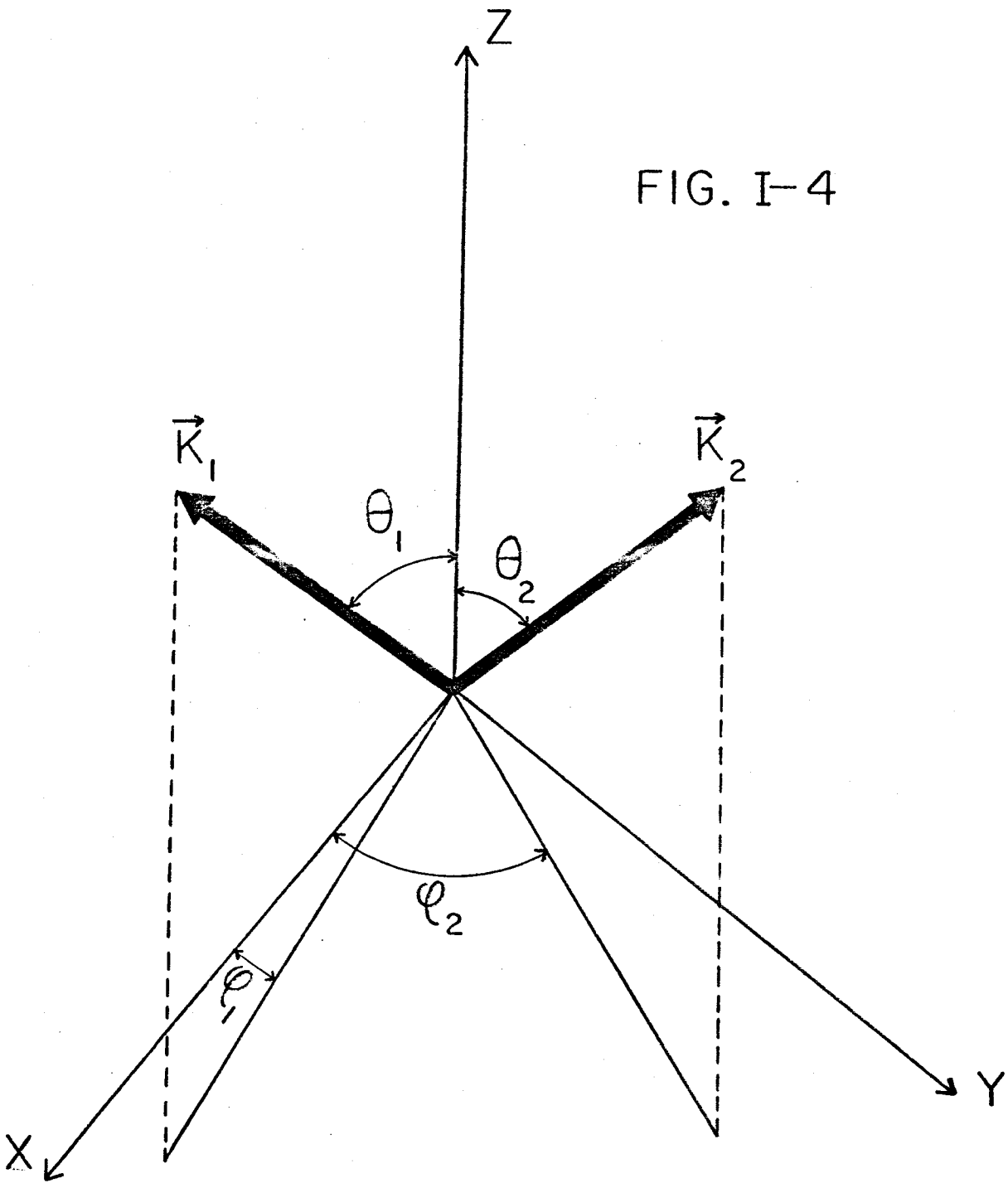


FIG. I-2

FIG. I-4



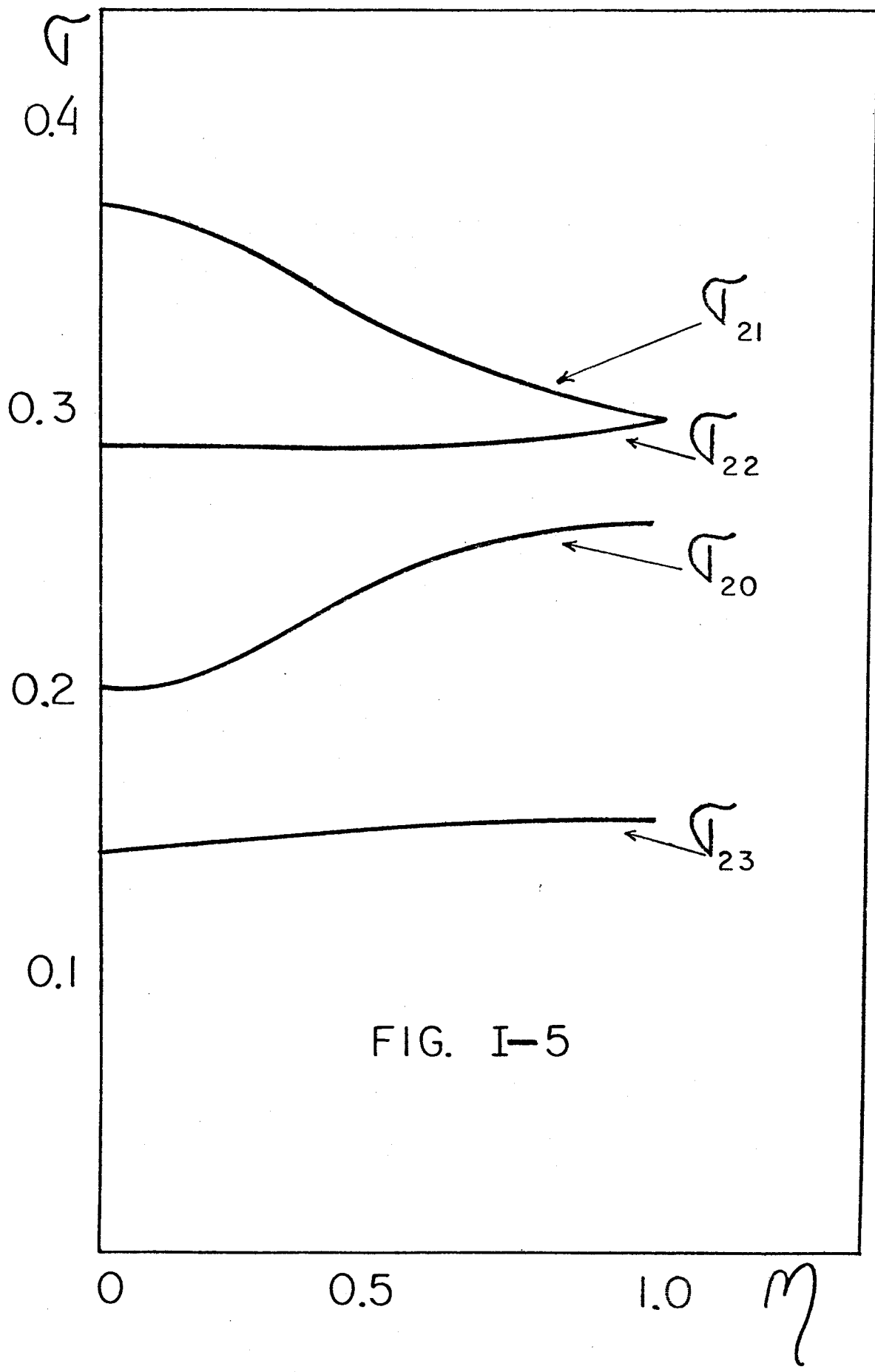


FIG. I-5

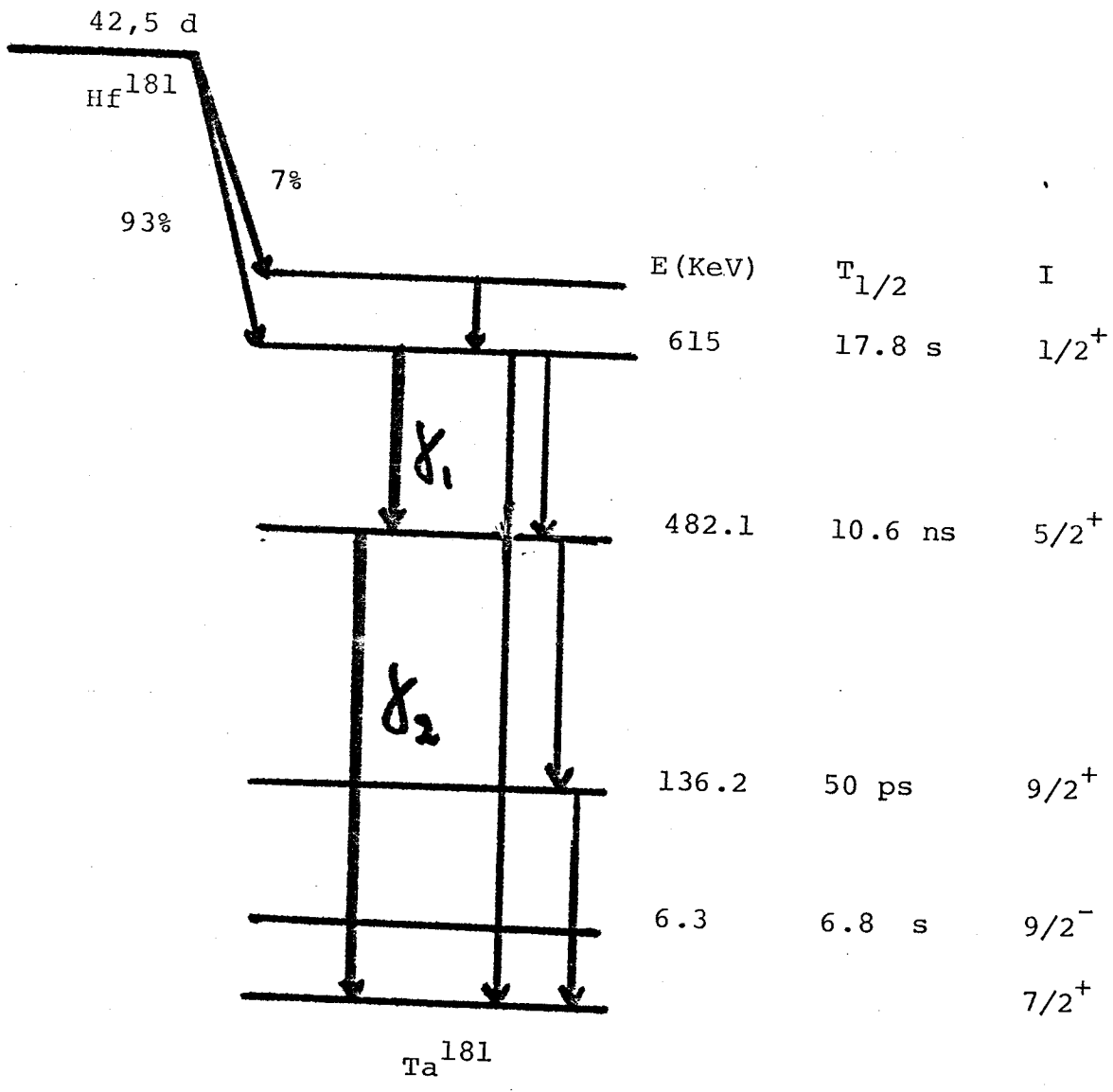


FIG . I - 6

FIG. I-7

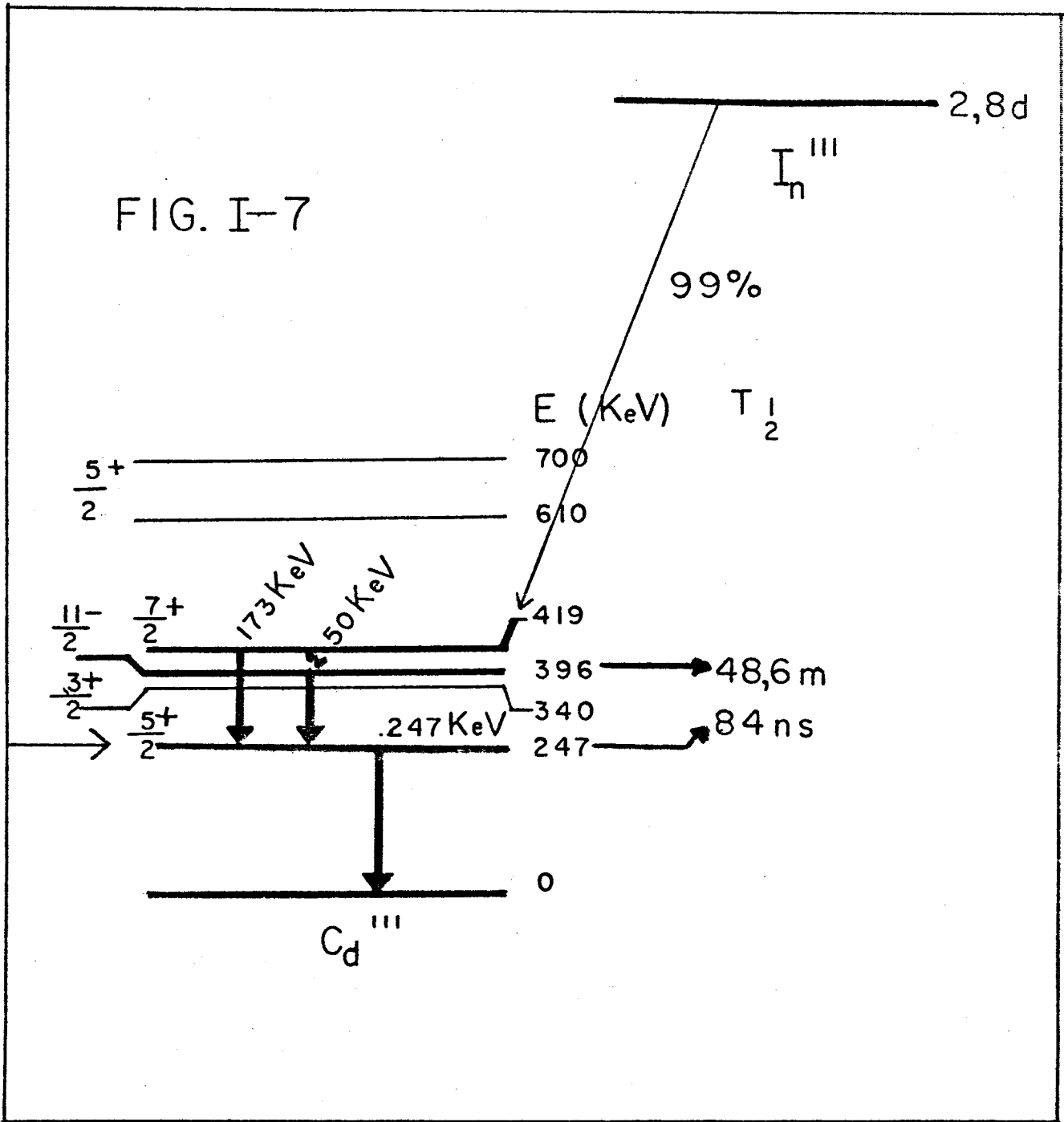
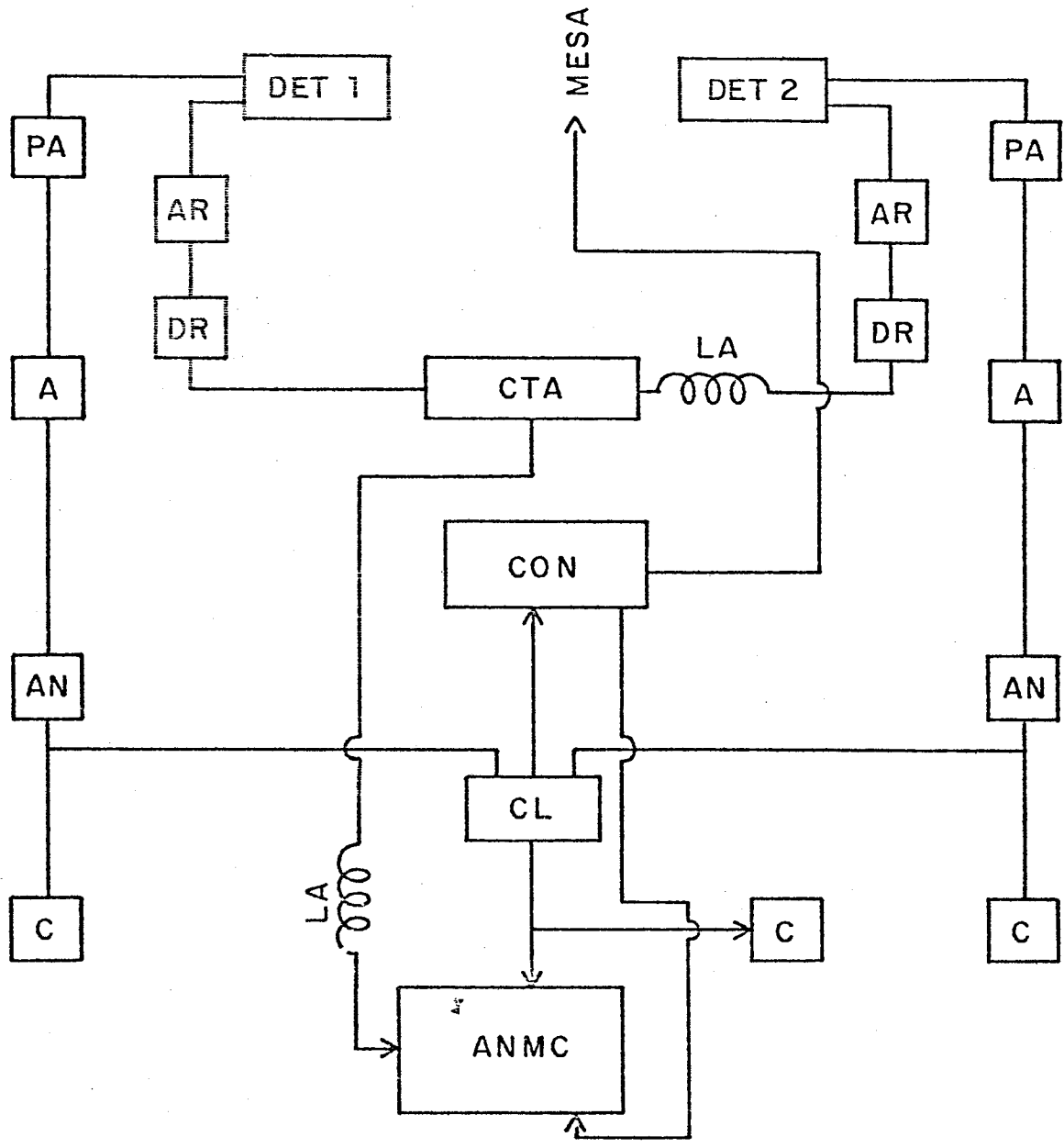


FIG. I-8



- | | |
|--|---|
| PA - preamplificador | C - contador |
| AR - amplificador rápido | CL - coincidência lenta |
| DR - discriminador rápido LLT | ANMC - multicanal |
| CTA - conversor de tempo para amplitude de pulso | LA - linha de atraso |
| AN - analisador de amplitude | CON - controlador e serializador da experiência |
| A - amplificador | |

FIG. I-9

90°

100K

50K

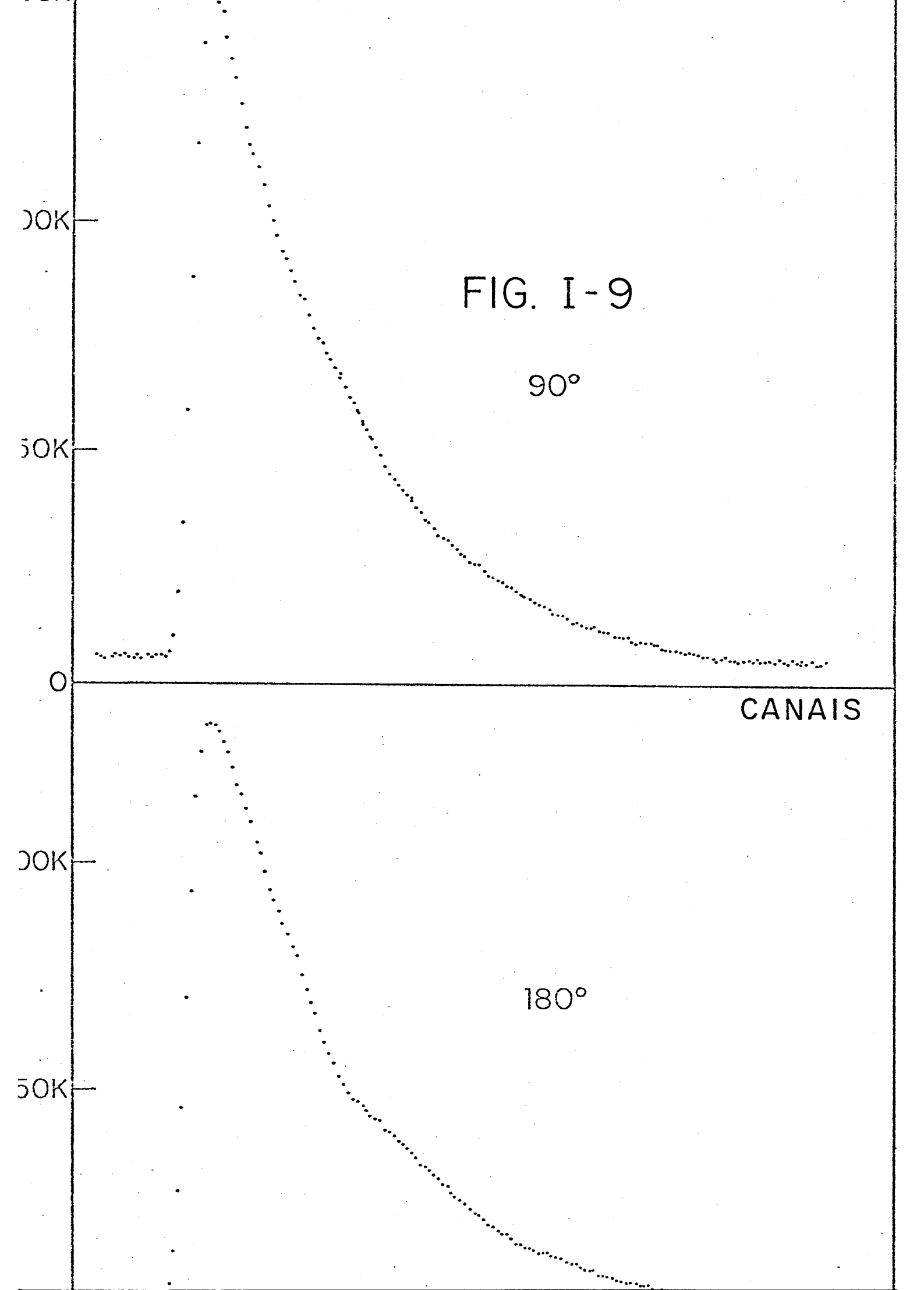
0

CANAIS

100K

50K

180°



CAPÍTULO II

COMPOSTOS DO TIPO PEROVSKITA

II.1 Estrutura

O mineral perovskita, CaTiO_3 , cedeu o seu nome a um tipo de estrutura muito simples e muito importante, classificada como E21. A fórmula geral destes compostos é ABO_3 , onde a soma das valências dos cations é 6. No tipo ideal (estrutura de perovskita cúbica) as posições atômicas são

$$A = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$B = 0, 0, 0$$

$$O = \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$$

como mostra a figura II-1:

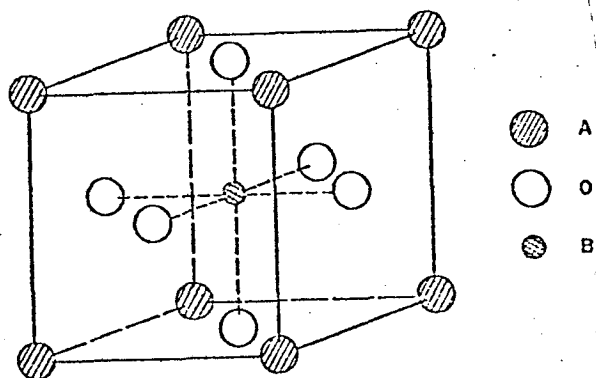


Figura II-1: Estrutura de perovskita cúbica

Esta é uma estrutura na qual os íons B estão ro-

deados por octaedros regulares com oxigênios nos vértices que se ligam para formar uma estrutura tridimensional. Os íons A ocupam os buracos grandes entre os octaedros cada um rodeado por 12 oxigênios. Este arranjo é mostrado na figura II-2:

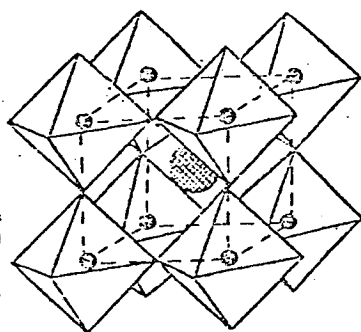


Figura II-2: Oxigênios nos vértices do octaedro

Define-se, então, o termo "tipo perovskita" para englobar todos os compostos que possuem uma estrutura derivada da estrutura cúbica ideal E21 mediante pequenas distorções dos lados da célula ou dos ângulos interaxiais. A célula real pode exigir uma duplicação de um ou mais lados da pseudo-célula ou uma escolha diferente dos eixos.

Dois tipos de deformação são possíveis e podem ocorrer separadas ou juntas:

1) a célula unitária muda sua forma mediante a alteração dos comprimentos relativos do lado da célula ou dos ângulos axiais,

2) os parâmetros atômicos de alguns ou todos átomos são ligeiramente alterados.

Como na estrutura ideal os átomos estão em posições regulares, ligeiros deslocamentos em qualquer direção envol-

vem um abaixamento da simetria e, em geral, também uma duplicação de ao menos um lado da célula. Inversamente, um lado de célula duplicado implica em parâmetros atômicos diferentes da estrutura ideal.

Na estrutura da perovskita o íon A está coordenado com doze íons de oxigênio e o íon B com seis. Assim, o íon A é normalmente bem maior do que o íon B. Para haver contacto entre os íons A, B e O, $(R_A + R_O)$ deve ser igual a $\sqrt{2} (R_B + R_O)$. Goldschmidt mostrou que a estrutura ideal (cúbica) da perovskita é estável somente se o fator de tolerância t, definido por

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2} (R_B + R_O)}$$

permanece nos limites $0,8 < t < 0,9$.

Valores menores de t são associados com a estrutura da ilmenita e valores de t no intervalo $0,9 < t < 1$ estão relacionados às estruturas das perovskitas distorcidas.

A estrutura acima descrita pode, então, ser encarada como sendo construída por cadeias lineares de octaedros BO_6 que se estendem ao longo de toda a direção $[100]$ e ocupando todos os vértices da célula cúbica. Estes octaedros podem ou não ser distorcidos dependendo do tamanho e polarizabilidade dos átomos A e B.

O tipo de distorção que ocorre está muito bem ilustrado no trabalho de Jona e outros (JO-57) sobre o $PbZrO_3$, utilizando a combinação das técnicas da difração de raios-X e de neutrons. Baseados nestes resultados estes autores estabeleceram o modelo mostrado nas figuras que seguem:

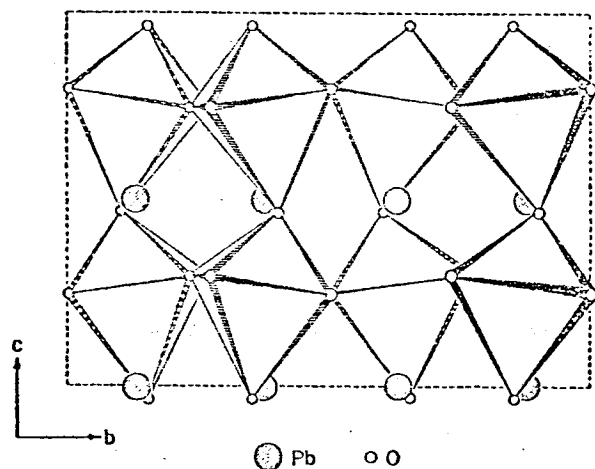


Figura II-3: Sistema de octaedros ZrO_6 no PbZrO_3 visto ao longo da direção $[100]$ (JO-57).

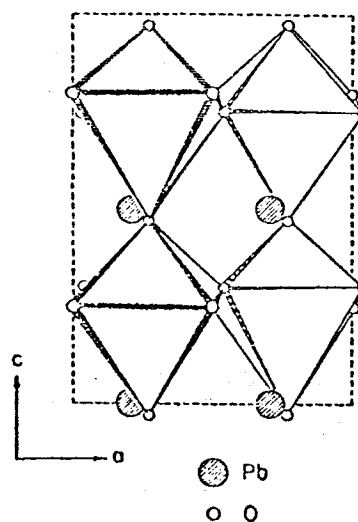


Figura II-4: Sistema de octaedros ZrO_6 no PbZrO_3 visto ao longo da direção $[010]$ (JO-57).

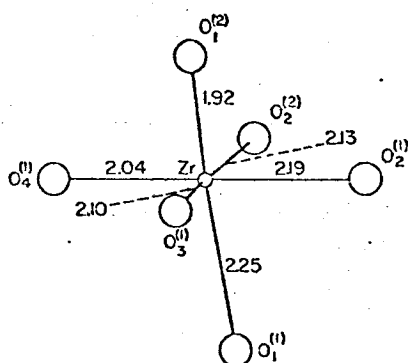


Figura II-5: Envoltório do Zr no PbZrO_3 . As distâncias interatômicas são dadas em Å (JO-57).

II-2 Propriedades e Aplicações

As perovskitas são notáveis por sua alta resistividade elétrica, o que as torna úteis como materiais dielétricos.

Existem algumas exceções como o CaMoO_3 , SrMoO_3 e LaTiO_3 que são bons condutores. Também foi observada a supercondutividade no SrTiO_3 a 0.28K e no $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ a 0.25K.

As propriedades mais importantes exibidas pelos compostos do tipo perovskita são a alta constante dielétrica e o seu comportamento ferroelétrico.

Quando um potencial alternado é aplicado a um capacitor contendo um material ferroelétrico, a relação instantânea carga-potencial ou polarização-campo produz um laço de histerese, como o da figura II-6:

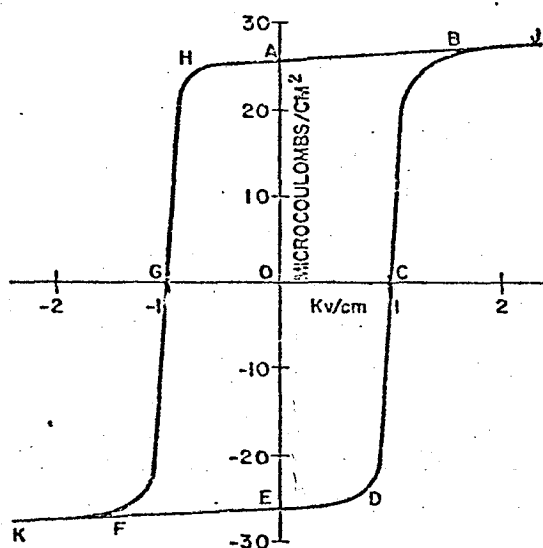


Figura II-6: Gráfico da polarização em função do campo elétrico num ferroelétrico (esquemático).

Um ferroelétrico é definido como um dielétrico que possui uma polarização espontânea cujo sinal pode ser invertido.

A estrutura das perovskitas ferroelétricas torna-se menos distorcida a medida que a temperatura aumenta e completamente não-distorcida acima da temperatura Curie.

Uma aplicação recente e importante é a utilização dos ferroelétricos para produzir energia elétrica baseada no fato de que a constante dielétrica de um ferroelétrico é sensível a temperatura próxima ao ponto Curie, como no caso do BaTiO_3 mostrado na figura II-7

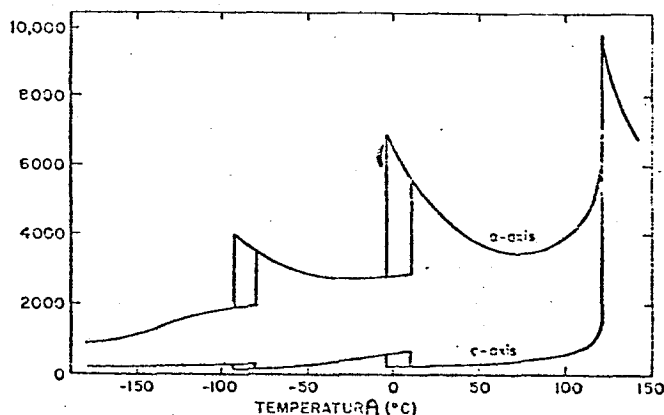


Figura II-7: Constante dielétrica do BaTiO_3 em função da temperatura (ME-49)

O capacitor, usando a perovskita como dielétrico, é mantido no ponto Curie e então aquecido, abaixando ϵ . Como a carga não pode diminuir devido a um diodo no circuito, deve haver um aumento de voltagem no capacitor. Esta voltagem aumentando significa, também, aumento de energia elétrica, ou seja, houve conversão de energia térmica em elétrica. Este método foi proposto para uso em veículos espaciais que giram sobre si mesmo de modo que alternam faces aproximando-se e afastando-se do Sol, com a conseqüente variação da temperatura.

Existem diversas outras aplicações das perovskitas e suas soluções sólidas. Menciona-se aqui a utilização destes cristais como matrizes e moduladores de LASER, termistores e janelas de infravermelho.

Além disso, perovskitas ferroelétricas são usa-

das como capacitores de acoplamento e desacoplamento, filtros com características de baixa impedância à corrente alternada acima de uma certa frequência e, também, para armazenamento de informação em computadores eletrônicos.

Ferroelétricos também são usados como amplificadores dielétricos, em analogia com os amplificadores magnéticos que requerem materiais com um laço de histerese magnética estreito e retangular.

II-3 Estudos de Ferroeletricidade em Perovskitas

Compostos do tipo perovskita são de grande interesse na física do estado sólido porque muitos deles apresentam anomalias drásticas na constante dielétrica a certas temperaturas indicando a existência de transições de fase. Algumas destas transições são chamadas ferroelétricas (FE) porque o cristal mostra na fase (ou fases) de baixa temperatura uma polarização elétrica espontânea que pode ser invertida por um campo aplicado externamente. Os principais representantes desta classe são o BaTiO_3 , PbTiO_3 e o KNbO_3 . Outras destas transições são chamadas antiferroelétricas (AFE) porque, embora aparecendo uma anomalia na constante dielétrica, na fase de baixa temperatura não se observa uma polarização espontânea macroscópica. Os principais exemplos de perovskitas antiferroelétricas são PbZrO_3 , PbHfO_3 e NaNbO_3 .

Transições de fase FE ou AFE em perovskitas representam uma coleção de exemplos de uma classe especial de transições de fase estruturais onde a passagem da fase de alta simetria (em geral, perovskita cúbica) para a fase de baixa simetria (tetragonal, ortorombica, romboédrica) é acompanhada do

aparecimento de uma polarização espontânea ou de uma polarização de sub-rede.

Um dos aspectos mais marcantes das transições de fase ferroelétricas em perovskitas é que o aparecimento de um parâmetro de ordem não nulo (por exemplo, a polarização espontânea nos ferroelétricos) corresponde a quebra de uma simetria inerente do problema, isto é, alguns dos elementos de simetria da fase de alta simetria são perdidos quando se passa abaixo de T_c .

Cochran e Anderson (CO-59) sugeriram que as transições de fase em certos ferroelétricos resultam de uma instabilidade em um dos modos normais de vibração da rede. Nesta teoria, que atualmente está bem estabelecida e chama-se "teoria do modo macio", a frequência do fonon macio relevante diminui quando se aproxima da temperatura crítica T_c e a força de restauração para os deslocamentos do modo tende a zero até que o fonon congela em $T = T_c$. Os deslocamentos atômicos estáticos quando se vai da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica representam assim os deslocamentos do fonon instável que condensou.

Landau (LA-37) lançou as bases de uma teoria termodinâmica da ferroeletricidade. O conceito fundamental da teoria termodinâmica das transições de fase ferroelétricas estruturais consiste em descrever a transição em termos de um parâmetro de ordem η cujo aparecimento no ponto Curie rompe a simetria da fase paraelétrica. η é nulo acima de T_c e não nulo abaixo de T_c e, portanto, mede a extensão na qual a configuração atômica na fase menos simétrica afasta-se da configuração da fase mais simétrica. Em transições do tipo ordem-desordem η mede a quantidade de ordenação de longo alcance dos dipolos permanentes. Exemplos de FE do tipo ordem-desordem são o KH_2PO_4 e NaNO_2 . Em transições displacivas, por outro lado, η mede o grau de deslocamen

to de certos íons ou grupos iônicos, ou seja, a ordenação de longo alcance dos dipolos induzidos. Exemplos de ferroelétricos displacivos são as perovskitas BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , PbHfO_3 , CdTiO_3 e CdHfO_3 . Em transições de fase FE o parâmetro de ordem é a polarização espontânea. Em transições de fase AFE o parâmetro de ordem é a polarização de sub-rede.

Landau foi também o primeiro a aplicar a teoria dos grupos a termodinâmica (LA-37), a qual foi posteriormente desenvolvida no caso de cristais ferroelétricos tendo como principais objetivos:

- a) obter a forma apropriada da energia livre de um cristal que realiza uma certa transição FE ou AFE,
- b) obter a relação entre as simetrias das fases de alta e baixa temperaturas,
- c) obter a simetria do fonon macio que governa uma certa transição de fase FE ou AFE.

Como um exemplo dos resultados que se obtém aplicando a teoria dos grupos a ferroeletricidade mostra-se o caso do BaTiO_3 (HA-65), (LO-64). A estrutura da fase paraelétrica é a da perovskita cúbica, grupo espacial $O_h^1 - \text{Pm}3\text{m}$. O vetor polarização espontânea transforma-se como a representação $F_{1V}(T_1)$ do grupo O_h^1 e, portanto, a mudança do estado paraelétrico para o estado FE corresponderá a esta representação irreduzível do grupo. Usando a teoria dos grupos na teoria de Landau das transições de fase estruturais de segunda ordem obtém-se que o estado FE do BaTiO_3 é estável para pequenos deslocamentos dos íons da estrutura cúbica da fase PE que conduzem a três grupos espaciais, o $C_{4V}^1 - \text{P}4\text{mm}$, o $C_V^{11} - \text{Cmn}2$ e $C_{3V}^5 - \text{R}3\text{m}$. Estes grupos espaciais não são subgrupos um do outro. Posteriormente verificou-se que cada um

desses grupos espaciais corresponde a uma diferente transição de fase FE no BaTiO_3 , cada uma delas com a sua própria temperatura crítica. Atualmente sabe-se que o grupo espacial C_{4v}^1 -P4mm corresponde a transição estrutural da fase cúbica para a tetragonal do BaTiO_3 a 120°C , sendo esta transição PE-FE e, portanto, 120°C é a temperatura Curie do BaTiO_3 . O grupo espacial C_v^{11} -Cmm2 descreve o estado ferroelétrico que aparece na transição estrutural FE-FE a 5°C , sendo a estrutura ortorombica. Finalmente, uma transição estrutural FE-FE ocorre a -90°C , sendo a estrutura da fase de baixa temperatura romboédrica com o grupo espacial C_{3v}^5 -R3m. As direções da polarização espontânea em cada uma das fases ferroelétricas são $[100]$, $[111]$ e $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, respectivamente.

Os aspectos dinâmicos da ferroeletricidade são de extrema importância. A suscetibilidade elétrica dinâmica $\chi(q, \omega)$ mede a resposta de um material a um campo elétrico variável no tempo. A resposta tem um caráter ressonante ou de relaxação nos sistemas que podem ser descritos pelo conceito de modo macio. Em ambos os casos a constante dielétrica cai a partir de uma certa frequência do campo quando a polarização não pode mudar com rapidez suficiente para seguir o campo externo. As frequências de dispersão características de sistemas ressonantes do tipo de modo macio caem na região do infra-vermelho e, portanto, não podem ser estudadas por métodos convencionais. Diferentemente, no caso de sistemas de relaxação a frequência de dispersão cae na região das radiofrequências e, neste caso, medidas da constante dielétrica representam o melhor método para estudar o comportamento dinâmico do parâmetro de ordem. Portanto, a dispersão dielétrica e a espectroscopia de absorção assumem um papel importante em sistemas de relaxação enquanto que espectroscopia Raman e espalhamento inelástico de neutrons no

estudo de sistemas ressonantes.

A seguir apresenta-se um resumo das diversas técnicas que têm sido utilizadas no estudo das propriedades dos cristais ferroelétricos com alguns exemplos:

Constante Dielétrica - medida da constante dielétrica dão informações a respeito das respostas estática e dinâmica da polarização a um campo elétrico aplicado. Do espectro de relaxação dielétrica obtêm-se a relaxação da polarização; sua dependência com a temperatura e a pressão dão informações valiosas sobre o mecanismo responsável pela transição de fase. Dois exemplos são mostrados nas figuras II-8 e II-9:

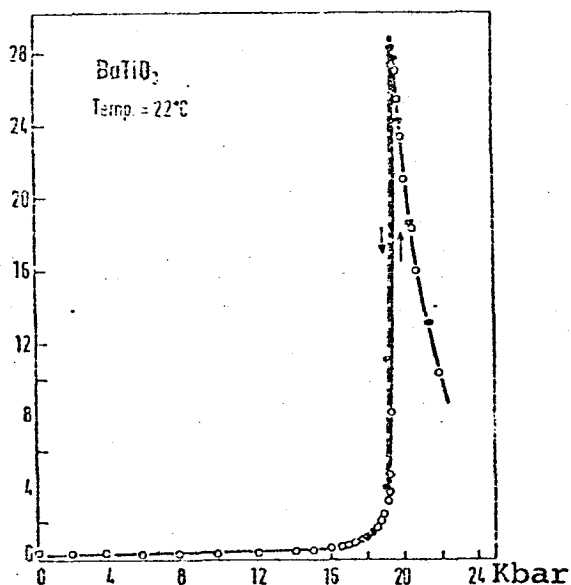


Figura II-8: Dependência com a pressão da constante dielétrica estática ao longo do eixo C no BaTiO₃, a temperatura ambiente. (SA-70)

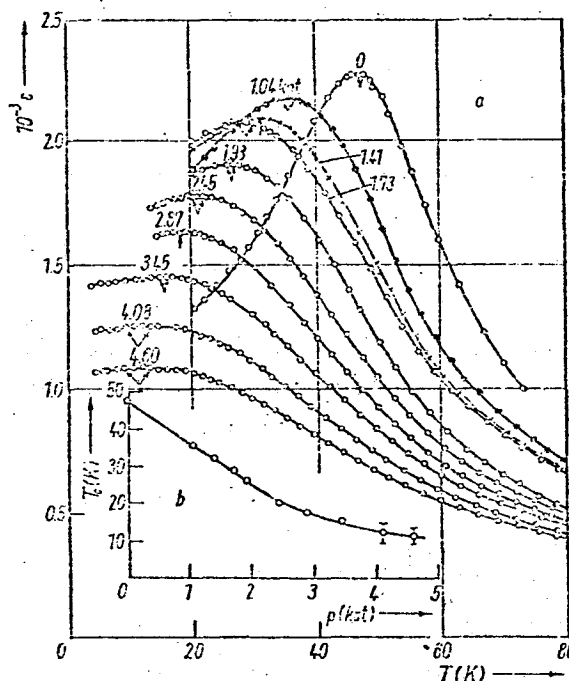


Figura II-9: Constante dielétrica do CdTiO₃ em função da temperatura e da pressão.

(MA-73)

Difração de Raios-X - esta técnica fornece informações sobre a simetria do cristal, o valor dos parâmetros de rede e sua variação com a temperatura e, em geral, permite selecionar os possíveis grupos espaciais do cristal nas fases desordenada (PE) e ordenada (FE ou AFE). No entanto, foi demonstrado que técnicas de raios-X sozinhas não podem levar ao conhecimento da estrutura das perovskitas distorcidas. Isto se deve ao fato de que o fator de espalhamento do oxigênio é muito menor do que o do átomo A (por exemplo Ba, Pb), de modo que as contribuições dos oxigênios para as intensidades das ondas difratadas são mascaradas pela contribuição muito maior dos átomos A. Estudos de determinação de estrutura só são bem sucedidos quando as informações de raios-X são complementadas por dados de difração de neutrons. No caso de difração de neutrons, o fator de estrutura do oxigênio é da mesma ordem de grandeza que o dos átomos A.

Espalhamento de Neutrons - O espalhamento de neutrons ocupa uma posição única no estudo de transições de fase FE ou AFE em perovskitas. Como o comprimento de onda para neutrons térmicos (isto é neutrons com energias da ordem de $k_B T$) é da mesma ordem que as distâncias interatômicas em sólidos e, ao mesmo tempo, as energias dos neutrons térmicos são da ordem das energias de fonons, o espalhamento de neutrons dá informações básicas que não podem ser obtidas por outros métodos (JO-57) , (RI-71) , (SH-57):

a) dependência com a temperatura da frequência do modo macio e relações de dispersão, $\omega(k)$, com k variando desde o centro até o contorno da zona de Brillouin, como mostram as figuras II-10 e II-11.

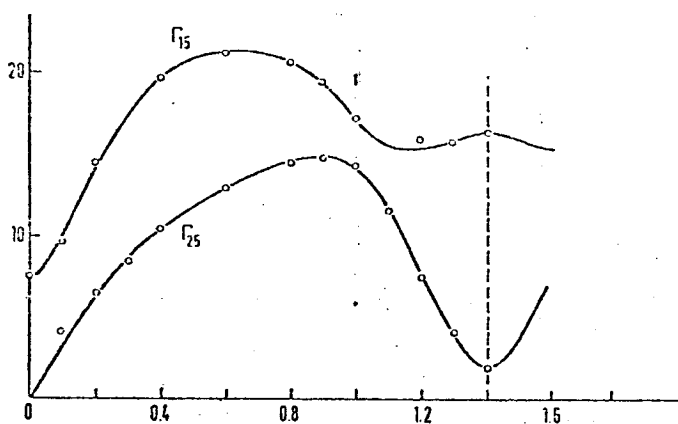


Figura II-10. Relação de dispersão ao longo de $[111]$ para phonons do SrTiO_3 (SH-69)

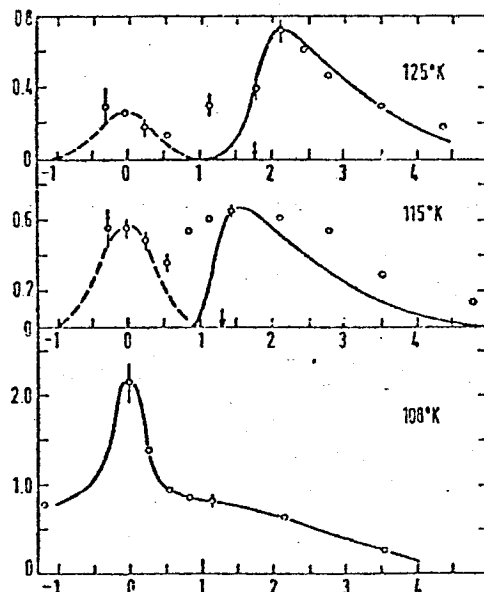


Figura II-11. Varreduras de energia para três temperaturas diferentes no SrTiO_3 (RI-71). A condensação do modo macio é claramente mostrado neste caso.

b) determinação dos deslocamentos vibracionais do modo macio. Teste da previsão de que os deslocamentos atômicos estáticos que ocorrem na transição de fase representam as amplitudes vibracionais congeladas associadas com o modo macio instável.

c) determinação das posições de todos os íons da célula unitária nas fases ordenada e desordenada e obtenção do arranjo de íons que polarizam o cristal. As figuras II-3 , 4 e 5 mostraram o caso do PbZrO_3 cuja estrutura foi obtida a partir dos resultados combinados de difração de raios-X e neutrons. Na figura II-12 mostra-se o caso do BaTiO_3 :

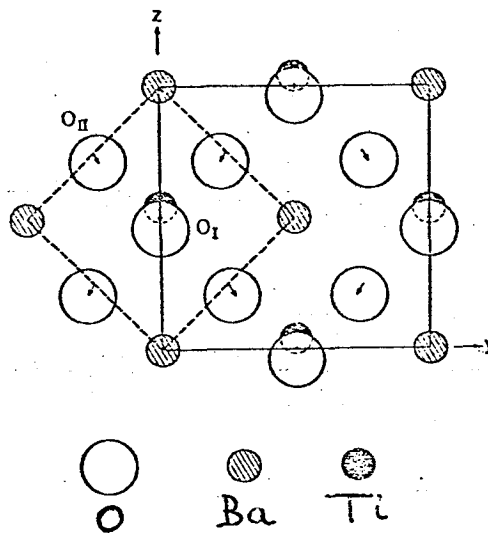


Figura II-12. Projeção no plano 100 da estrutura ortorombica do BaTiO_3 . (SH-57)

Espalhamento de Luz - um feixe de luz passando através de uma amostra interage com as diversas excitações elementares presentes no cristal. O espalhamento inelástico de luz pelos fonons acústicos de comprimentos de onda grande dá origem ao espectro de Brillouin enquanto que o espalhamento pelos fonons óticos resulta no espectro Raman. Um grande número de modos

FE foram estudados por esses dois métodos. Em todos os casos, o problema experimental é medir a freqüência, intensidade e polarização da luz espalhada.

Na figura II-13 ilustra-se o tipo de informação que se pode obter com as técnicas de espalhamento de luz. Note-se a relevância para a teoria do modo macio da medida de dependência da freqüência do modo macio com a temperatura $\omega^2 \times T$.

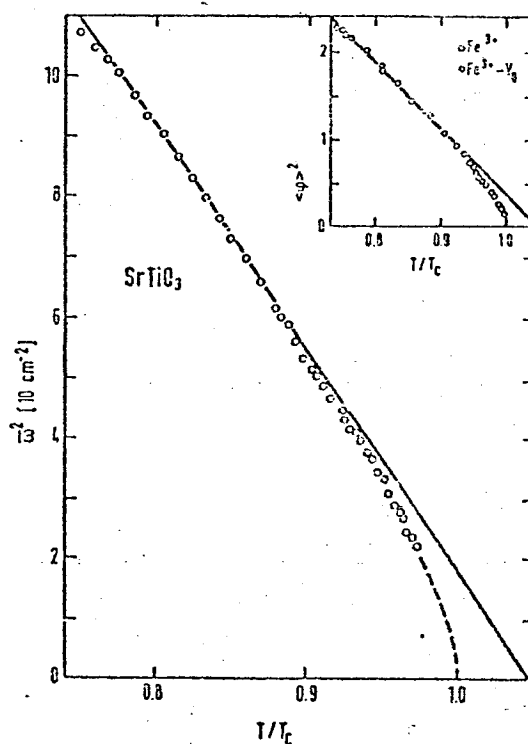


Figura II-13. Freqüência do modo macio ao quadrado e parâmetro de ordem ao quadrado contra temperatura ($T_c=108.2\text{K}$) para o SrTiO_3 . (ST-73)

Em contraste com as técnicas experimentais discutidas até aqui, os métodos de ressonância magnética e quadrupolar medem as propriedades locais dos sistemas que sofrem uma certa transição de fase. Estes métodos usam os momentos de dipolo

magnético e quadrupolar elétrico dos núcleos, bem como o momento de dipolo magnético do elétron, como corpos de prova microscópicos para estudar a distribuição e a dinâmica dos campos magnético e elétrico locais no sítio nuclear ou eletrônico em estudo. O crescimento das flutuações atômicas e o seu amortecimento crítico próximo do ponto de transição de fase são refletidos nas taxas de relaxação spin-rede e spin-spin.

Os diversos métodos de ressonância magnética estão descritos na literatura, juntamente com os resultados de sua aplicação ao estudo de ferroelétricos (BL-71). A título de ilustração mostra-se aqui resultados obtidos com a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) nas figuras II-14 e II-15.

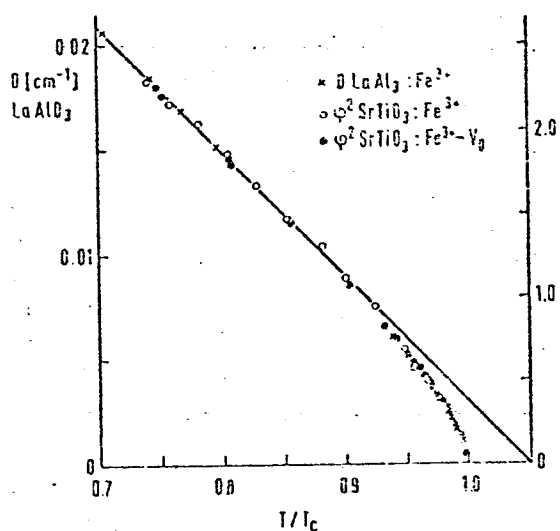


Figura II-14. $\eta^2 \times T$ no SrTiO_3 (MU-71).

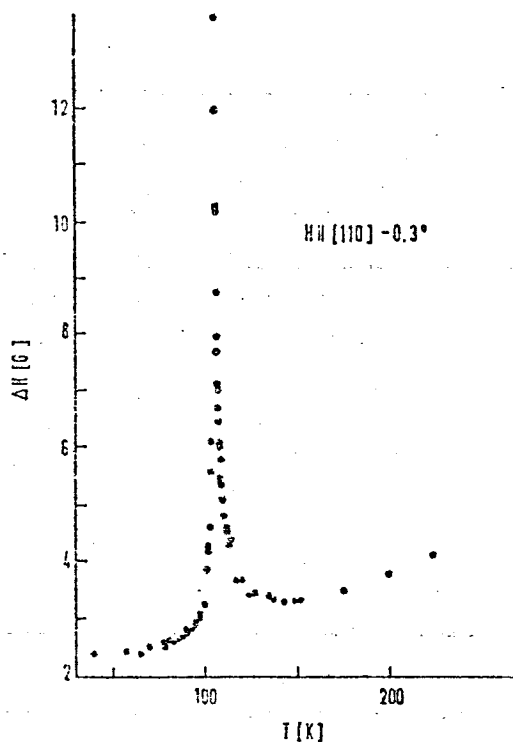


Figura II-15. Dependência com temperatura da largura de linha RPE do Fe^{3+} no SrTiO_3 (MU-71).

Outra informação de grande interesse é o gradiente de campo elétrico (GCE) em compostos FE e AFE. Como o GCE reflete a distribuição microscópica de cargas, sua determinação e especialmente a investigação de sua dependência com a temperatura dá informações valiosas sobre os mecanismos que conduzem a ferro e antiferroeletricidade.

A interação quadrupolar foi discutida no Capítulo I. Experimentalmente, determina-se o tensor GCE através da medida da sua componente máxima V_{zz} e do parâmetro de assimetria η . As técnicas mais utilizadas nas determinações da interação quadrupolar elétrica são a Ressonância de Quadrupolo Nuclear (RQN), o Efeito Mössbauer (EM) e a Correlação Angular Perturbada Diferencial (CAPD). A seguir mostra-se uma série de resultados experimentais obtidos utilizando as técnicas mencionadas para determinar o GCE em perovskitas ferroelétricas:

EM:

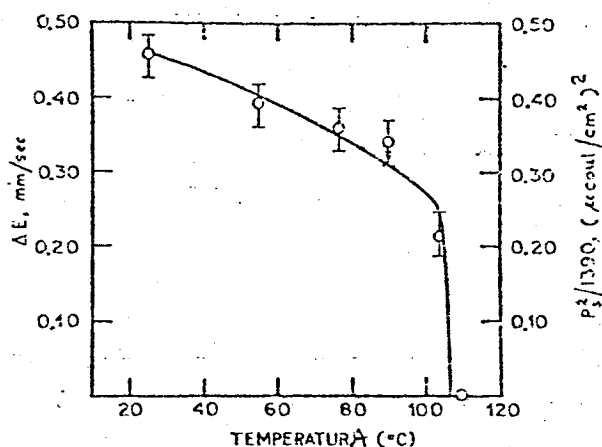


Figura II-16. Variação do desdobramento quadrupolar do Fe^{57} com a temperatura no BaTiO_3 . A linha cheia mostra a variação da polarização espontânea (normalizada) com a temperatura. (BH-65)

NQR:

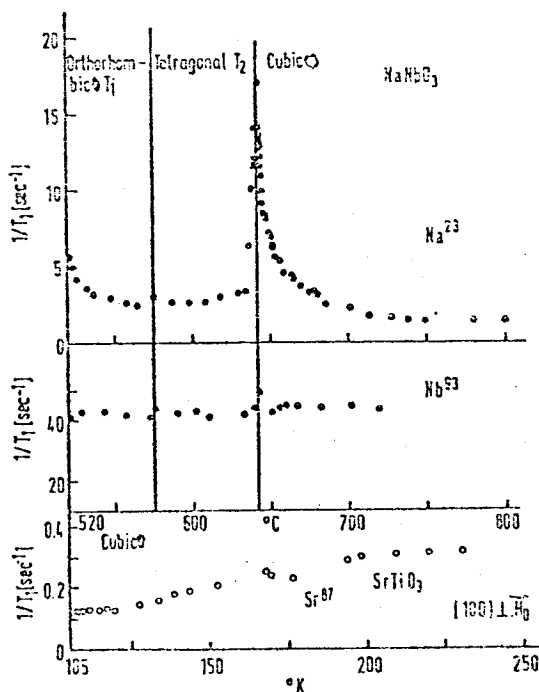


Figura II-17. Dependência com a temperatura das taxas de relaxação do Na^{23} e Nb^{93} em NaNbO_3 e do Sr^{87} em SrTiO_3 . (BO-72)

Para encerrar este apanhado das técnicas experimentais utilizadas no estudo da ferroeletricidade, comenta-se aqui a utilização da CAPD. Como foi dito acima, a determinação do tensor GCE num sítio do cristal dá informações a respeito da distribuição microscópica de carga ao redor deste sítio e esta, por sua vez, é fundamental na compreensão dos mecanismos que conduzem ao fenômeno da ferroeletricidade.

A CAPD apresenta algumas vantagens práticas em relação as outras técnicas de determinação da interação de quadrupolo nuclear. Como ela exige quantidades muito pequenas do isótopo radioativo, é possível estudar certos cristais dopados com quantidades mínimas de impureza o que, em geral, mantém as

propriedades do cristal praticamente inalteradas (SC-72). Além disso, a técnica permite medir frequências de interação quadripolar bastante baixas, sendo o limite inferior da ordem de 1 a 5 MHz, conforme o núcleo. Com isto, pode-se medir o GCE em fases de alta simetria do cristal e, inclusive, na fase cúbica paraelétrica (KL-75), (VA-76) devido a imperfeições. Finalmente, a grande vantagem da CAPD é que ela é a melhor técnica para determinar o parâmetro de assimetria η do tensor GCE. Sabe-se que η é uma grandeza diretamente relacionada com a geometria do cristal e, como mostrou-se anteriormente, a polarização espontânea num cristal FE surge, exatamente, na temperatura em que o cristal sofre uma transição estrutural, ou seja, altera a sua geometria. Isto mostra as grandes potencialidades que tem a técnica da CAPD no estudo da ferroeletricidade. Não obstante, só recentemente foram feitas as primeiras experiências, sendo o primeiro trabalho de 1972 (SC-72). A figura II-18 mostra os resultados deste trabalho.

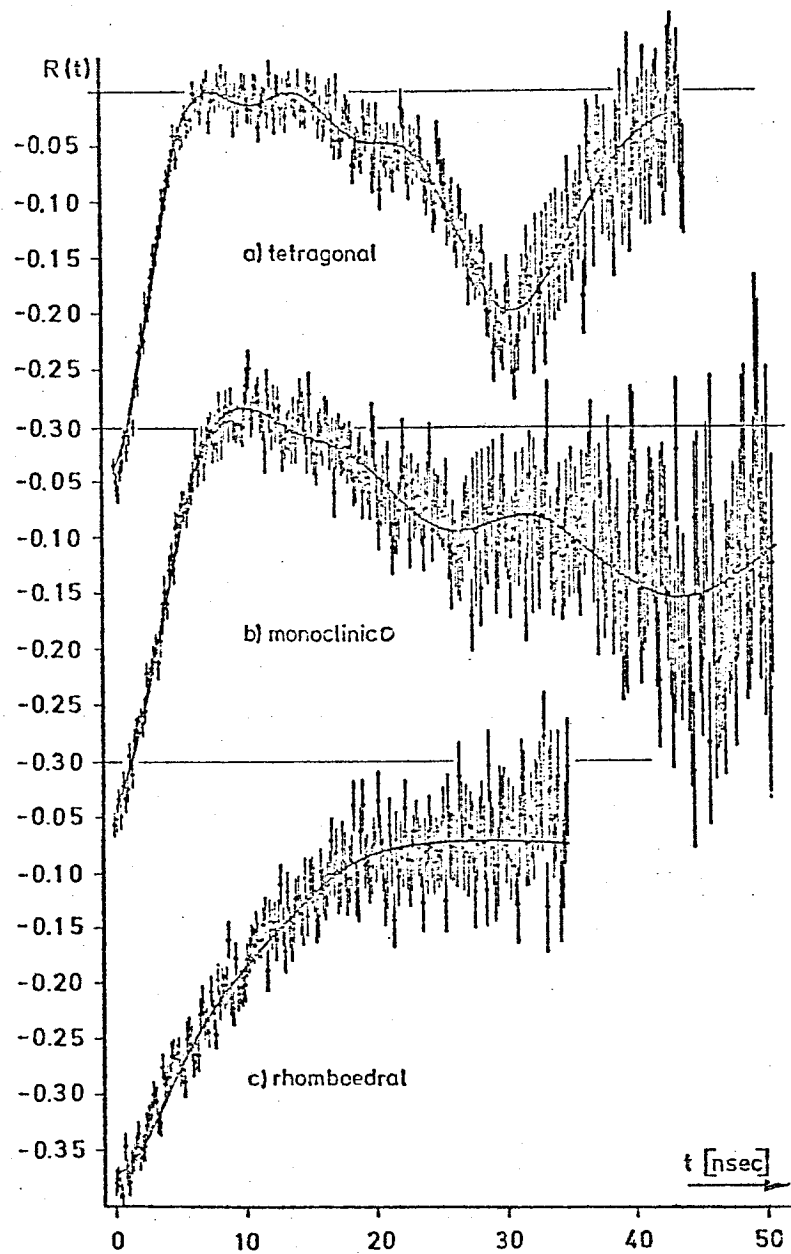


Figura II-18. CAPD numa amostra policristalina de $\text{Ba}(\text{Ti}_{.99}\text{Hf}_{.01})\text{O}_3$ em função da temperatura. (SC-72)

CAPÍTULO III

ESTUDO EXPERIMENTAL DA PEROVSKITA CaHfO_3

III.1 Preparação da Amostra e Propriedades Conhecidas

O hafnato de cálcio CaHfO_3 é uma cerâmica cuja obtenção, estrutura e propriedades foram estudadas por Curtis e outros em 1954 (CU-54). Este estudo revelou a extrema semelhança do CaHfO_3 com o CaZrO_3 . Ambos são conhecidos como perovskitas paraelétricas num largo intervalo de temperaturas a cima e abaixo da temperatura ambiente. (BO-58)

A amostra utilizada neste trabalho foi obtida se guindo o método proposto nas referências (CU-54) e (NA-55): háfnio metálico foi atacado com ácido fluorídrico 8M. A solução fluorídrica foi aquecida com ácido sulfúrico em excesso afim de obter-se o sulfato de hafnila ($\text{SO}_4(\text{HfO})$). O sulfato de hafnila foi transformado em óxido hidratado de háfnio ($\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por precipitação com hidróxido de amônia em excesso. O precipitado foi lavado e centrifugado duas vezes com água. Preparou-se, então, uma suspensão de óxido hidratado de háfnio em água e a esta suspensão foi adicionada a quantidade estequiométrica de car bonato de cálcio P.A., previamente secado em estufa. A mistura foi levada ao banho-maria sob contínua agitação e depois de se- ca foi aquecida a 130°C por 3 horas. Esta mistura foi prensada â pressão de 1 kbar e a pastilha foi aquecida a 1550°C durante 6 horas num forno tubular com elemento aquecedor de carbureto de silício. Após o período de 6 horas a amostra foi deixada es- friar lentamente.

A amostra assim obtida foi novamente transformada em pó fino e este foi analisado por difração de raios-X, confirmando a estrutura descrita na referência (CU-54), onde lhe são atribuídas as seguintes características e propriedades principais:

a) a célula unitária do CaHfO_3 é ortorômbica com parâmetros de rede $a = 11,08 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$ e $c = 11,42 \text{ \AA}$.

b) A expansão térmica linear no intervalo de 100 a 1000°C cresce linearmente com a temperatura com um coeficiente de expansão $\alpha = 7 \times 10^{-6}$ (CU-54), conforme mostra a figura III-1.

III.2 Medidas de Correlação Angular Diferencial Perturbada

O pó de CaHfO_3 foi irradiado com neutrons no reator do IEA-SP, obtendo-se a desejada ativação do isótopo Hf^{181} .

Após a irradiação foi feito um recozimento a 1000°C durante 48 horas para recompor eventuais danos por irradiação no cristal.

Foram feitas, então, medidas de correlação angular perturbada diferencial (CAPD) nas temperaturas 16°K , 77°K , 300°K , 423°K , 573°K , 673°K , 773°K , 873°K e 973°K utilizando os métodos descritos no Capítulo I. Para todas as medidas usou-se a calibração de $0,476 \frac{\text{ns}}{\text{ch}}$ e a resolução em tempo de 2,5 ns.

A figura III-2 mostra os espectros de coincidência a 90° e 180° para uma medida típica ($T = 300^\circ\text{K}$).

A partir destes dados foram calculados os coeficientes $A_{22}(t)$ dados pela expressão I-41. Como o coeficiente $A_{44}(0)$ é pequeno o efeito da perturbação sobre ele foi desprezado. Nas figuras III-3 a III-11 estão os coeficientes $A_{22}(t)$ experimentais. As linhas cheias nestas figuras são curvas obtidas dos

ajustes dos dados experimentais com a expressão I-43, usando o programa BTQG6 (veja Apêndice II). Estes ajustes são de muito boa qualidade, o que é evidenciado no fato de que o χ^2 se mantém entre 0,7 e 1,2 para todos os ajustes.

Foi feita, também, uma análise de Fourier das curvas $A_{22}(t)$ (FO-71), (VA-73) e na figura III-12 mostra-se o espectro de Fourier num caso típico ($T = 300^\circ\text{K}$).

Finalmente, a tabela III-1 contém os valores de w_1 , η , δ e $A_{22}(0)$ que são extraídos dos ajustes das curvas experimentais. De acordo com o que foi exposto no Capítulo I, w_1 é a menor frequência de transição entre subestados separados por interação quadrupolar, η é o parâmetro de assimetria do tensor gradiente de campo elétrico (GCE), $w_1\delta$ é a semi-largura a meia altura da distribuição de frequências ao redor de w_1 e $A_{22}(0)$ é o coeficiente da correlação angular não perturbada para a cascata 133-480 KeV do Hf^{181} . Além destes, estão também relacionados na tabela III-1 o valor de V_{zz} e de $w_0 = 6w_Q = 6 \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)}$. Os valores de V_{zz} foram calculados utilizando o valor $Q = 2,53 \pm 0,15$ barn para o momento de quadrupolo elétrico do estado intermediário ($T_{1/2} = 10,6$ ns, $I^\pi = \frac{5^+}{2}$) do Hf^{181} . (GE-69)

III.3 Análise e Interpretação dos Resultados Obtidos

A variação da frequência de interação quadrupolar (w_Q) com a temperatura é causada, obviamente, pela dilatação e pelas vibrações térmicas da rede. Outros efeitos podem contribuir: elétrons de condução (em metais), dipolos elétricos, spins etc... Como o CaHfO_3 é um isolante e não possui polarização elétrica espontânea, considera-se somente a dilata-

ção e as vibrações térmicas como contribuições relevantes para a variação de w_Q com a temperatura.

III.3.1 O Efeito da Dilatação Térmica

O efeito da dilatação térmica da rede sobre a frequência quadrupolar é verificado diretamente calculando-se o gradiente de campo elétrico através do método de soma na rede de cargas puntuais onde a variação dos parâmetros de rede com a temperatura é levada em conta. Este método é exposto e sua utilização discutida no Apêndice I.

No caso do CaHfO_3 a realização do cálculo apresenta algumas dificuldades que se originam, principalmente, do fato de este cristal ser relativamente pouco estudado: não se conhece a dependência com a temperatura dos parâmetros de rede nem a posição exata dos íons na célula unitária. No entanto, a curva de expansão térmica linear do CaHfO_3 mostrada na Secção III-1 indica que o comportamento dos parâmetros de rede com a temperatura neste composto não é diferente de outras perovskitas isomorfas tais como o PbHfO_3 (SH-53), CdHfO_3 (SP-74) e outras, num intervalo de temperaturas onde não há mudança de fase. Este comportamento é típico de perovskitas ortorombicas e pode ser adotado para o caso em estudo. Quanto a posição exata dos íons na célula unitária, a semelhança relativa entre os parâmetros de rede do CaHfO_3 e CdTiO_3 levou a adotar a estrutura deste último (KA-57) para o cálculo usando-se, no entanto, os parâmetros de rede do CaHfO_3 .

O resultado do cálculo para a temperatura ambiente é:

$$v_{zz}^{\text{rede}} = 6 \times 10^{17} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2} \quad \text{e} \quad \eta = 0,9$$

Note-se que a discrepância entre V_{zz}^{rede} e V_{zz}^{exp} é devida ao fato de não ter sido levada em conta a contribuição covalente para o GCE. Como, no entanto, esta não depende de temperatura, é preferível utilizar o resultado obtido para V_{zz}^{rede} . Por outro lado, o fato de o η calculado ser bastante próximo do experimental significa que, realmente, a estrutura adotada para o cálculo é semelhante a estrutura real do CaHfO_3 , pois, η é uma grandeza diretamente relacionada com a geometria do cristal.

Assim, mesmo utilizando estas aproximações, o resultado do cálculo é bastante razoável para a temperatura ambiente. A variação de V_{zz}^{rede} no intervalo de 300 a 1000°K calculado desta maneira é da ordem de 3% apenas, muito menor do que os 20% que se observa experimentalmente, conforme mostra a tabela III-1. Conclue-se, então, que a dilatação térmica sozinha não causa a variação de w_Q observada. Esta conclusão já foi atingida por outros autores trabalhando com metais e isolantes.

III.3.2 O Efeito das Vibrações de Rede

Considera-se, agora, a influência das vibrações de rede sobre w_Q . Para isto é necessário estabelecer uma conexão entre os dois fenômenos, isto é, vibrações térmicas da rede e a frequência de interação quadrupolar. Isto foi feito por Kushida e outros (KU-56) para Ressonância de Quadrupolo Nuclear (NQR). Como CAPD e NQR medem a mesma grandeza física, a teoria desenvolvida por estes autores aplica-se integralmente para o caso em estudo.

Vibrações de rede fazem flutuar as componentes do tensor gradiente de campo elétrico V_{ij} a uma frequência muito maior do que a correspondente separação de níveis quadrupolares

($\nu_{\text{vib}} \cong 10^{12}$ Hz, $w_Q \cong 10^6 - 10^8$ Hz). Assim, somente a média no tempo de V_{ij} entra na expressão para os níveis de energia do sistema.

Considerando, especificamente, um tensor V_{ij} no caso estático, uma teoria do efeito das vibrações da rede sobre w_Q pode ser construída supondo que estas vibrações causam a) uma variação no tempo da magnitude do eixo principal $q = V_{zz}$ do tensor GCE em torno do seu valor de equilíbrio, b) uma variação no tempo da orientação angular θ de V_{zz} em relação a sua orientação estática (de equilíbrio) e c) uma pequena variação no parâmetro de assimetria η . Esta última suposição é feita baseada no fato de que, em geral, a variação de η observada experimentalmente é bem menor do que a de w_Q .

No cálculo que segue supõe-se que $\eta = 0$. No entanto, o cálculo pode ser estendido diretamente para o caso $\eta \neq 0$. (BA-75)

Bayer demonstrou (BA-51) que as variações no tempo de q e θ levam a escrever a frequência quadrupolar para uma transição $I, m_z \rightarrow I, m_{z-1}$ como:

$$w_Q (I, m_z \rightarrow m_{z-1}) = C(I, m_z \rightarrow m_{z-1}) \langle q(t) \rangle_{Av} (1 - \frac{3}{2} \langle \theta^2(t) \rangle_{Av}) \quad (1)$$

onde $\langle q(t) \rangle_{Av}$ é o valor médio no tempo da magnitude do eixo principal máximo V_{zz} , $\langle \theta^2(t) \rangle_{Av}$ é o valor médio no tempo do quadrado do ângulo θ e $C(I, m_z \rightarrow m_{z-1})$ é uma constante que depende de I, Q, m_z e m_{z-1} .

A variação de w_Q com a temperatura resulta da variação com a temperatura de $\langle \theta^2(t) \rangle_{Av}$ e $\langle q(t) \rangle_{Av}$. A relação quantitativa entre $\langle \theta^2(t) \rangle_{Av}$ e $\langle q(t) \rangle_{Av}$ e a temperatura pode ser obtida expandindo $\theta^2(t)$ e $q(t)$ em termos dos modos normais

de vibração da rede. Se $\xi_i^0 \cos v_i t = \xi_i$ é a i -ésima coordenada normal

$$\theta = \sum_i \alpha_i \xi_i + \dots \quad (2)$$

$$q = q_0 (1 + \sum_i \beta_i \xi_i + \sum_{ij} \delta_{ij} \xi_i \xi_j + \dots) \quad (3)$$

Colocando (2) e (3) em (1) obtemos

$$w_Q = w_{Q0} \left[1 - \frac{3}{4} \sum_i (\xi_i^0)^2 A_i \right] \quad (4)$$

onde $A_i = \alpha_i - \frac{2}{3} \delta_{ii}$.

Termos de ordem superior são desprezados, o que é consistente com a aproximação $\langle \theta^2 \rangle_{Av} \ll 1$. (BA-51)

A dependência explícita de w_Q com a temperatura aparece quando se estabelece que a amplitude do i -ésimo modo de vibração é determinada fazendo a energia do modo igual a energia média do correspondente oscilador harmônico:

$$\frac{1}{2} v_i^2 (\xi_i^0)^2 = \hbar v_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1} \right) \quad (5)$$

onde v_i é a frequência de vibração do i -ésimo modo. Então, temos

$$(\xi_i^0)^2 = \frac{2\hbar}{v_i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1} \right) \quad (6)$$

e a relação entre w_Q e T é:

$$w_Q = w_{Q0} \left[1 - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar A_i}{v_i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1} \right) \right] \quad (7)$$

onde w_{Q0} é dado por

$$w_{Q0} = \frac{e Q q_0}{4I(2I-1)} \quad (8)$$

e q_0 é o valor do gradiente de campo para a rede rígida.

A somatória na expressão (7) é realizada sobre todos os modos de vibração ν_i .

A forma analítica de $w_Q(T)$ pode, então, ser obtida de duas maneiras:

a) realizando a soma na expressão (7); para isto divide-se as vibrações de rede em altas e baixas frequências. A contribuição dos termos de baixa frequência é obtida através de uma expansão válida no intervalo

$$z = \frac{\hbar\nu}{kT} \leq 1 :$$

$$\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1}\right) = \frac{1}{z} + \frac{z}{12} + \theta(z^3) \quad (9)$$

esta expansão é muito precisa, diferindo do valor exato em apenas 1,5% no caso extremo de $z=2$.

Então, pode-se escrever

$$\begin{aligned} w_Q &= w_{Q0} \left[1 - \frac{3}{2} \sum_i \frac{A_i}{\nu_i^2} \hbar\nu_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1}\right) \right] = \\ &= w_{Q0} \left[1 - \frac{3}{2} kT \sum_{i=1}^M \frac{A_i}{\nu_i^2} - \frac{\hbar^2}{8kT} \sum_{i=1}^M A_i + \Omega(t) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

onde:

$$\Omega(T) = - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{\nu_i^2} \hbar\nu_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1}\right) \quad (11)$$

representa a contribuição das vibrações de alta frequência para $w_Q(T)$. Porém, considerando o aparecimento do fator $\frac{1}{v_i}$ em $\Omega(T)$ vemos que os termos de alta frequência contribuem muito pouco relativamente aos de baixa frequência e, na prática, podem ser desprezados para $v_i > 200 \text{ cm}^{-1}$. Então $\Omega(T) \cong 0$ e temos

$$w_Q(T) = w_{Q0} \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right) \quad (12)$$

onde

$$b = - \frac{3k}{2} M \sum_i \frac{A_i}{v_i^2} = - \frac{3k}{2} M \left\langle \frac{A}{v^2} \right\rangle \quad (13)$$

e

$$c = - \frac{\hbar^2}{8k} M \sum_i A_i = - \frac{\hbar^2}{8k} M \langle A \rangle \quad (14)$$

Em geral, as quantidades A_i não tem um significado físico simples. Porém, como A_i^{-1} tem dimensão de momento de inércia, identificando os deslocamentos dos íons da rede com modos normais de vibração, pode-se associar a quantidade A_i^{-1} com o momento de inércia de vibração i .

Mas ainda, se $\eta \neq 0$ então a equação para a dependência com a temperatura de w_Q não muda de forma, mudando apenas as quantidades A_i que ficam

$$A_i' = \left(1 - \frac{\eta_0}{3} \right) \alpha_i^2 - \frac{2}{3} \delta_{ii}$$

onde η_0 é o valor de η para a rede rígida (BA-75).

b) Uma outra maneira de obter-se a dependência explícita de w_Q com a temperatura consiste em tratar a somatória da equação (7) na aproximação de Debye (ZI-65), ou seja:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hbar A_i}{v_i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1} \right) = \frac{3 \hbar^2}{\langle M \rangle_{AV} k_B T_D} \phi\left(\frac{T}{T_D}\right) \quad (15)$$

onde $\phi\left(\frac{T}{T_D}\right)$ é a integral de Debye.

$$\phi\left(\frac{T}{T_D}\right) = \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z \, dz \quad (16)$$

$$z = \frac{\hbar v}{kT} \quad (17)$$

e $\langle M \rangle_{AV}$ é uma massa atômica efetiva.

A altas temperaturas ($T \rightarrow \infty$) o limite superior da integral é pequeno e o fator exponencial no integrando pode ser expandido em série de potências de z . O resultado é $\phi\left(\frac{T}{T_D}\right)$ proporcional a T .

A baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$) $\phi\left(\frac{T}{T_D}\right)$ tende a uma constante igual a $\frac{1}{4}$ (resultante das vibrações do ponto zero).

Para determinar a dependência com a temperatura nas regiões intermediárias usa-se o procedimento numérico de Jena (JE-76), o qual obtém que $\phi\left(\frac{T}{T_D}\right)$ cresce muito aproximadamente com $\left(\frac{T}{T_D}\right)^{3/2}$.

Este resultado conduz a uma relação da variação da frequência quadrupolar com a temperatura da forma

$$w_Q = w_{Q0} (1 - \alpha T^{3/2}) \quad (18)$$

onde w_{Q0} é a frequência quadrupolar da rede rígida ($T=0$) e α é uma grandeza que depende da massa dos íons, das suas cargas efetivas e da temperatura de Debye do cristal.

Os resultados experimentais de w_Q x T para o CaHfO_3 serão analisados, a seguir, com as expressões (12) e (18) que obtivemos da teoria do efeito das vibrações de rede sobre a frequência quadrupolar.

Na análise dos dados com a expressão (12), $w_Q = w_{Q0} (1 + bT + \frac{c}{T})$, observa-se inicialmente que, para temperaturas bem acima da temperatura ambiente o termo $\frac{c}{T}$ dá uma contribuição desprezável para w_Q . Assim, pode-se considerar somente o primeiro termo da expansão

$$\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1}\right) = \frac{1}{z} + \frac{z}{12} + \phi(z^3) \quad e,$$

neste caso,

$$w_Q = w_{Q0} (1 + bT)$$

Esta expressão ajusta perfeitamente os dados para $T > 293^\circ\text{K}$ com $b = -(2,60 \pm 0,06) \times 10^{-4}$. Este valor do parâmetro b é consistente com o valor obtido por NQR para o KClO_3 (KU-56), e para o Cu_2O (LO-75). A linha cheia na figura III-13 representa esta parte do ajuste.

A baixas temperaturas $w_Q(T)$ deve ser descrito pela expressão completa:

$$w_Q(T) = w_{Q0} \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right)$$

Neste ponto é fundamental observar que medidas de w_Q em função da temperatura à pressão constante não são suficientes para determinar as quantidades b e c . Estes parâmetros são funções do volume (KU-56), e na expansão térmica que acompanha medidas de $w_Q \times T$ à pressão constante b e c devem variar. A variação com a temperatura prevista na equação acima só pode ser testada quantitativamente se, além de $w_Q(T)$ conhecermos, também, $w_Q(V)$. Como o que se pode medir experimentalmente é $w_Q \times P$ a várias temperaturas, necessita-se a equação de estado sólido para transformar os resultados experimentais em isotermas $w_Q \times V$.

No laboratório do Instituto de Física da UFRGS não foram atingidas as condições para realizar medidas de $w_Q \times P$, a várias temperaturas, embora presentemente já estejam sendo feitas medidas de pressão a temperatura ambiente.

Assim, um ajuste da curva experimental a baixas temperaturas com a expressão (12) inclui a suposição de que b e c são constantes frente a variação da temperatura o que não corresponde a uma descrição completa do problema.

O ajuste é muito bom para $T < 293^\circ\text{K}$ e dá os valores de $b = -(1,40 \pm 0,04) \times 10^{-4}$ e $c = -(7,60 \pm 0,38) \times 10^{-3}$.

A linha tracejada da figura III-13 representa esta parte do ajuste. O novo valor de b , bem como o valor de c obtido são, ainda, razoavelmente consistentes com os obtidos por NQR para CuO_2 .

A análise dos dados de $w_Q(T)$ para o CaHfO_3 com a expressão $w_Q = w_{Q0} (1 - \alpha T^{3/2})$ teve o seu interesse inicial sus-

citado pelo grande sucesso desta expressão em ajustar resultados experimentais da variação da frequência quadrupolar com a temperatura em metais puros não-cúbicos (CH-76), (NI-76), ligas (CH-76), ligas binárias diluídas (CH-76) e metais cúbicos com átomos de impurezas difundidas (ZA-77), (BA-77e) e (BA-77f). Simultaneamente, vários modelos teóricos foram propostos para explicar esta sistemática em metais puros não-cúbicos. Jena (JE-76) mostrou que efeitos devidos a elétrons de condução podem assumir um papel importante e que o efeito das interações elétron-fonon no cristal são responsáveis pela maior parte da dependência com $T^{3/2}$. Christiansen e outros (CH-76) sugerem a existência de uma interação entre quadrupolos atômicos vizinhos no metal dando origem a excitações elementares, em analogia a excitação de magnons num ferromagneto onde se observa uma lei com $T^{3/2}$ da magnetização. Considerando que estes modelos necessitam de um meio de elétrons de condução para explicar a dependência com $T^{3/2}$, Raghavan (RA-76) indagou se o comportamento de w_Q com $T^{3/2}$ é característico dos metais ou vale, também, em não-metals.

Um ajuste dos dados experimentais para o CaHfO_3 mostra (BA-77 a) que a expressão $w_Q = w_{Q0}(1 - \alpha T^{3/2})$ reproduz perfeitamente a dependência da frequência quadrupolar com a temperatura neste isolante. Este ajuste é mostrado na figura III-14 donde se extrai $\alpha = (8,0 \pm 0,7) \times 10^{-6}$.

Por outro lado, nota-se que a magnitude do efeito da temperatura sobre w_Q é bastante diferente em isolantes e metais pois $\alpha = 8 \times 10^{-6}$ para o CaHfO_3 e em metais α é tipicamente da ordem de 5×10^{-5} (CH-76), (NI-76). Isto indica que a contribuição simples das vibrações de rede que existe nos isolan-

tes é, provavelmente, acrescida de contribuições devidas a interação elétron-fonon que resultam numa amplificação do efeito descrito pela lei de $T^{3/2}$ em metais.

A dependência da frequência quadrupolar com $T^{3/2}$ através da equação $w_Q = w_{Q0}(1-\alpha T^{3/2})$ foi testada em outros cristais isolantes e perovskitas em regiões de temperatura onde não há transição de fase. O resultado dos ajustes é mostrado na figura III-15 e nota-se que esta expressão ajusta bastante bem os resultados experimentais (VA-73), (FO-73).

Este resultado é importante no debate que se trava atualmente no campo das interações hiperfinas a respeito da variação de w_Q com T em metais, na medida em que ele responde à questão proposta por Raghavan com a validade da dependência com $T^{3/2}$ em isolantes. Isto constitui, sem dúvida, um argumento a favor de teorias do tipo de Nishyama e outros (NI-76) que consideram a principal contribuição para $w_Q(T)$ em metais como vinda das vibrações de rede, representadas no fator de Debye-Waller, o qual sempre decresce com a temperatura. Estes autores ajustam com sucesso os dados experimentais para vários metais e ligas, inferindo daí que a variação do GCE com a temperatura é insensível a estrutura de bandas eletrônicas.

III.4 Sumário

A análise dos resultados mostrou que a dependência da frequência quadrupolar com a temperatura na perovskita CaHfO_3 é causada, principalmente, pelas vibrações da rede. Uma teoria do efeito das vibrações de rede sobre a frequência quadrupolar conduziu a uma relação

$$w_Q = w_{Q0} \left[1 - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar A_i}{v_i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1} \right) \right] \quad (7)$$

onde w_Q depende de uma somatória sobre todo o espectro de vibrações do cristal. A relação explícita de w_Q com T depende, então, do tipo de abordagem que se dá a relação geral da equação (7).

O tratamento bastante exato que conduziu a equação (12)

$$w_Q = w_{Q0} \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right)$$

relaciona w_Q com a temperatura mediante os parâmetros w_{Q0} , b e c , os quais contêm todas as grandezas microscópicas relevantes: o valor da frequência quadrupolar da rede rígida w_{Q0} , as frequências v_i dos modos de vibração da rede que contribuem significativamente para $w_Q(T)$ (espectro de baixas frequências) e os momentos de inércia para cada um dos modos de vibração. Mostrou-se, na Secção III-3, que a equação (14) ajusta bem os dados experimentais para o CaHfO_3 e os valores obtidos para os parâmetros são consistentes com os obtidos para outros isolantes. Note-se, no entanto, que este ajuste foi feito mediante a suposição de que b e c são constantes. Na realidade b e c dependem do volume e, como foi explicado, medidas de w_Q a várias temperaturas possibilitariam um teste definitivo desta relação (14) bem como determinariam a dependência dos parâmetros $b(V)$ e $c(V)$ com o volume do cristal.

Conclue-se, então, que o ajuste dos dados experimentais obtido com a equação (12) constitui um passo inicial e muito importante na análise da dependência da interação qua-

tos mais simples e bem conhecidos.

T (°K)	ω_1 (MHz)	δ (%)	η	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)	ω_0 (MHz)	$A_{22}(0)$ (%)
16	58,63±0,18	2,7±0,3	0,90±0,01	3,98±0,04	36,30±0,25	-10,20
77	56,69±0,56	2,4±0,8	0,82±0,02	3,95±0,08	36,00±0,40	-9,70
293	53,84±0,40	3,7±0,8	0,80±0,01	3,82±0,08	34,75±0,40	-12,30
423	50,61±0,46	3,2±0,9	0,76±0,01	3,69±0,08	33,55±0,40	-10,10
573	48,35±0,47	7,0±0,8	0,75±0,02	3,50±0,07	32,00±0,37	-17,20
673	46,05±0,12	4,8±0,4	0,72±0,01	3,44±0,06	31,30±0,35	-16,90
773	43,72±0,26	5,5±0,5	0,69±0,01	3,34±0,06	30,30±0,35	-16,40
873	41,19±0,13	4,5±0,3	0,68±0,01	3,17±0,06	28,90±0,35	-16,10
973	39,07±0,42	4,2±0,9	0,67±0,02	3,05±0,07	27,75±0,37	-17,10

TABELA I-1

LEGENDAS

- Figura III-1 Expansão linear do CaHfO_3 em função da temperatura.
- Figura III-2 Espectros de coincidências a 90° e 180° para o CaHfO_3
- Figuras III-3 a III-11 Coeficientes $A_{22}(t)$ para o CaHfO_3
- Figura III-12 Espectro de Fourier do CaHfO_3 a temperatura ambiente.
- Figura III-13 Ajuste dos dados experimentais de $w_Q \times T$ para o CaHfO_3 com a expressão III-12.
- Figura III-14 Ajuste dos dados experimentais de $w_Q \times T$ para o CaHfO_3 com a expressão III-18.
- Figura III-15 Ajuste dos dados experimentais de $w_Q \times T$ em diversos isolantes com a expressão III-18.

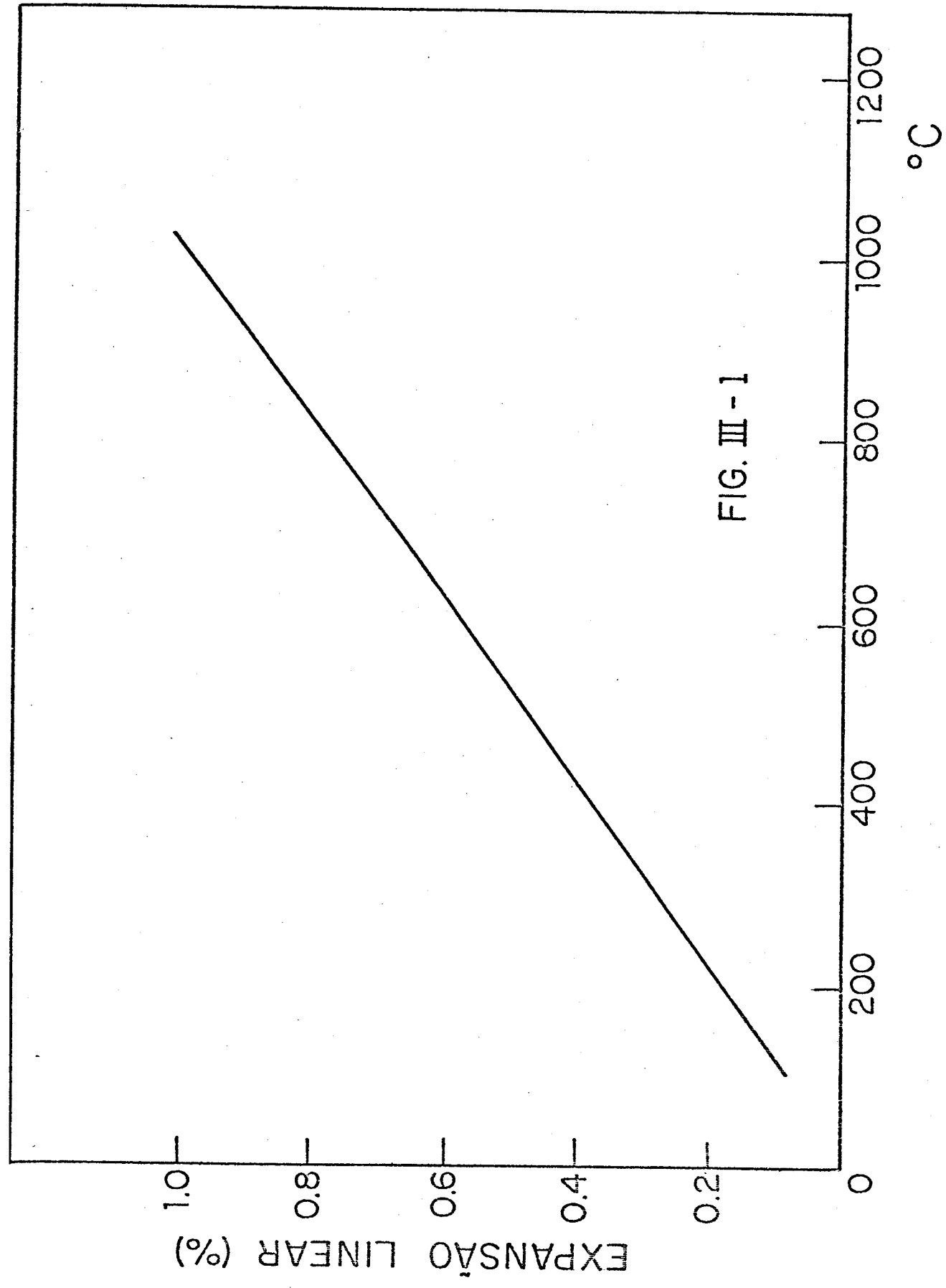


FIG. III - 1

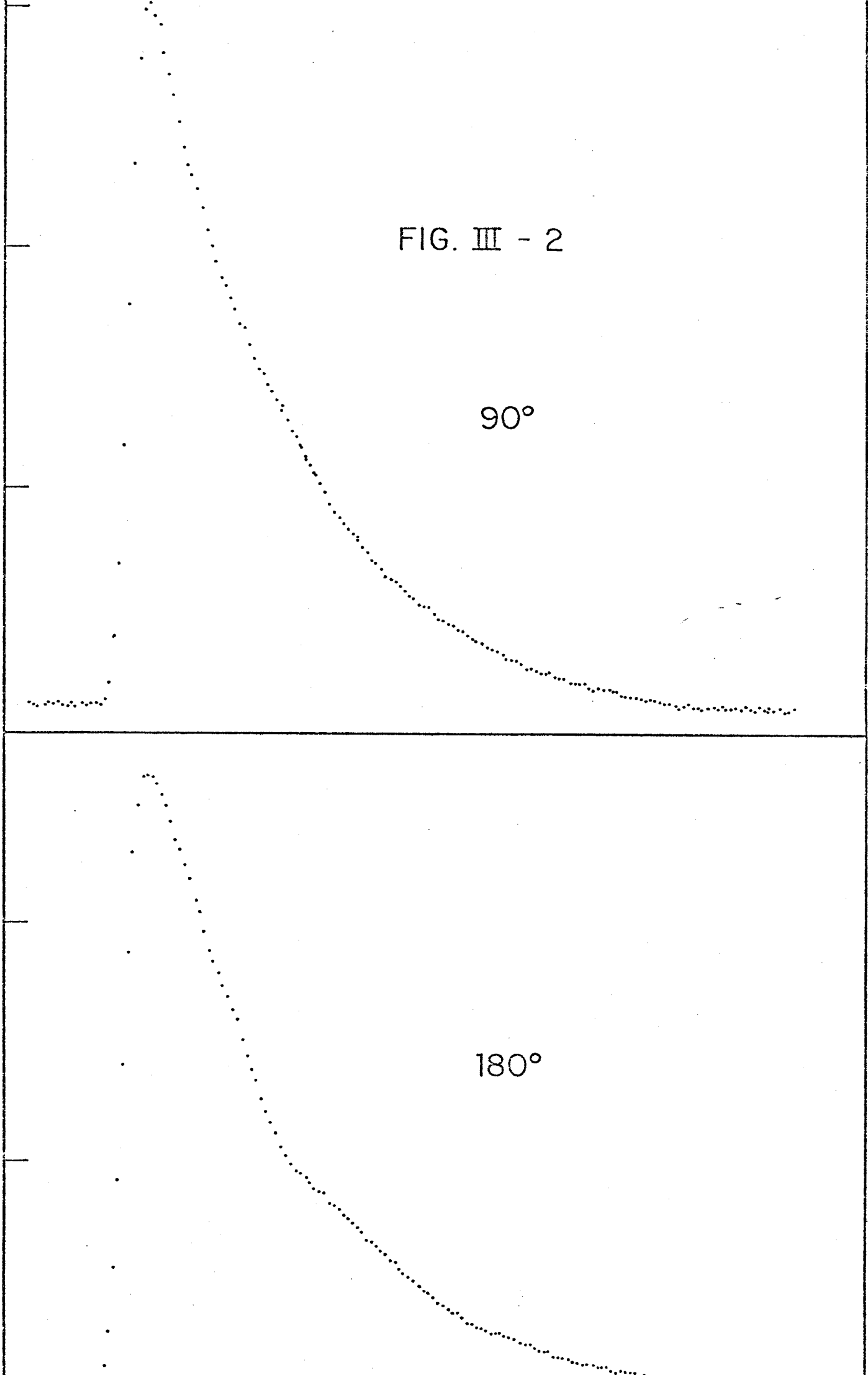
FIG. III - 2

90°

50K
00K
50K
0

180°

00K
50K



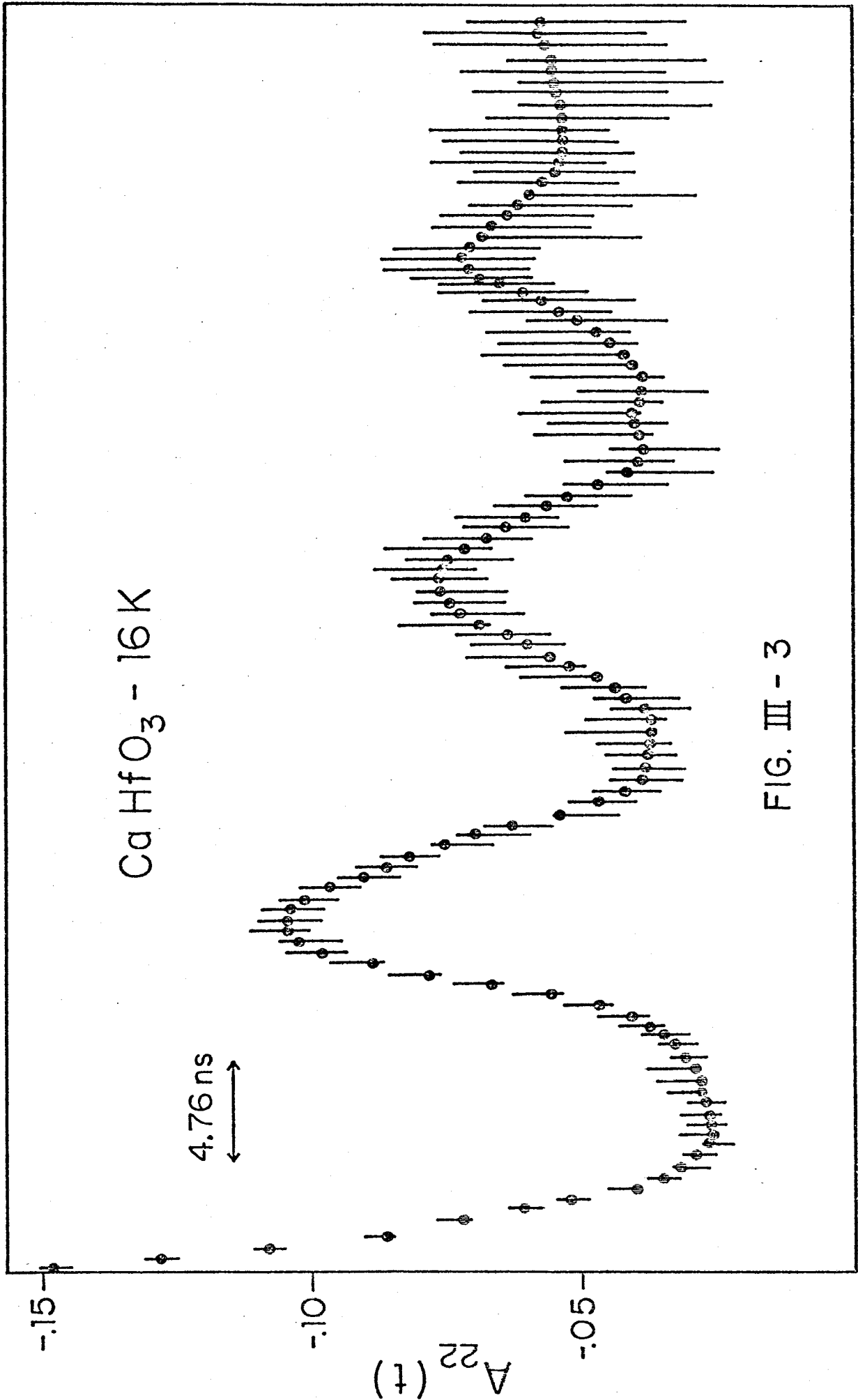


FIG. III - 3

$t(\text{ns})$

FIG. III - 4

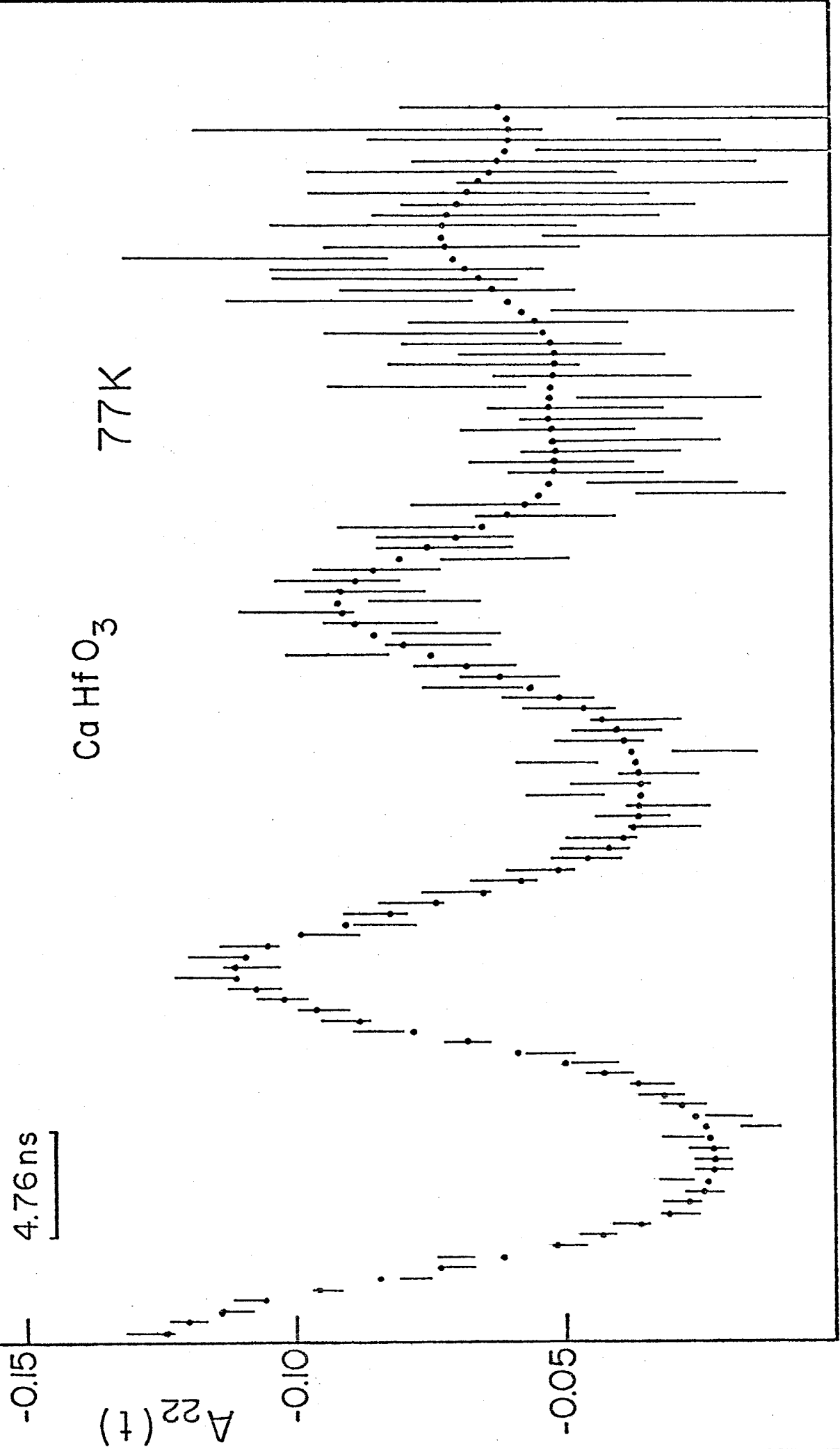


FIG. III - 5

293 K

CaHfO₃

4.76 ns

-0.15

$\Delta A_{22}(t)$

-0.10

-0.05

t(ns)

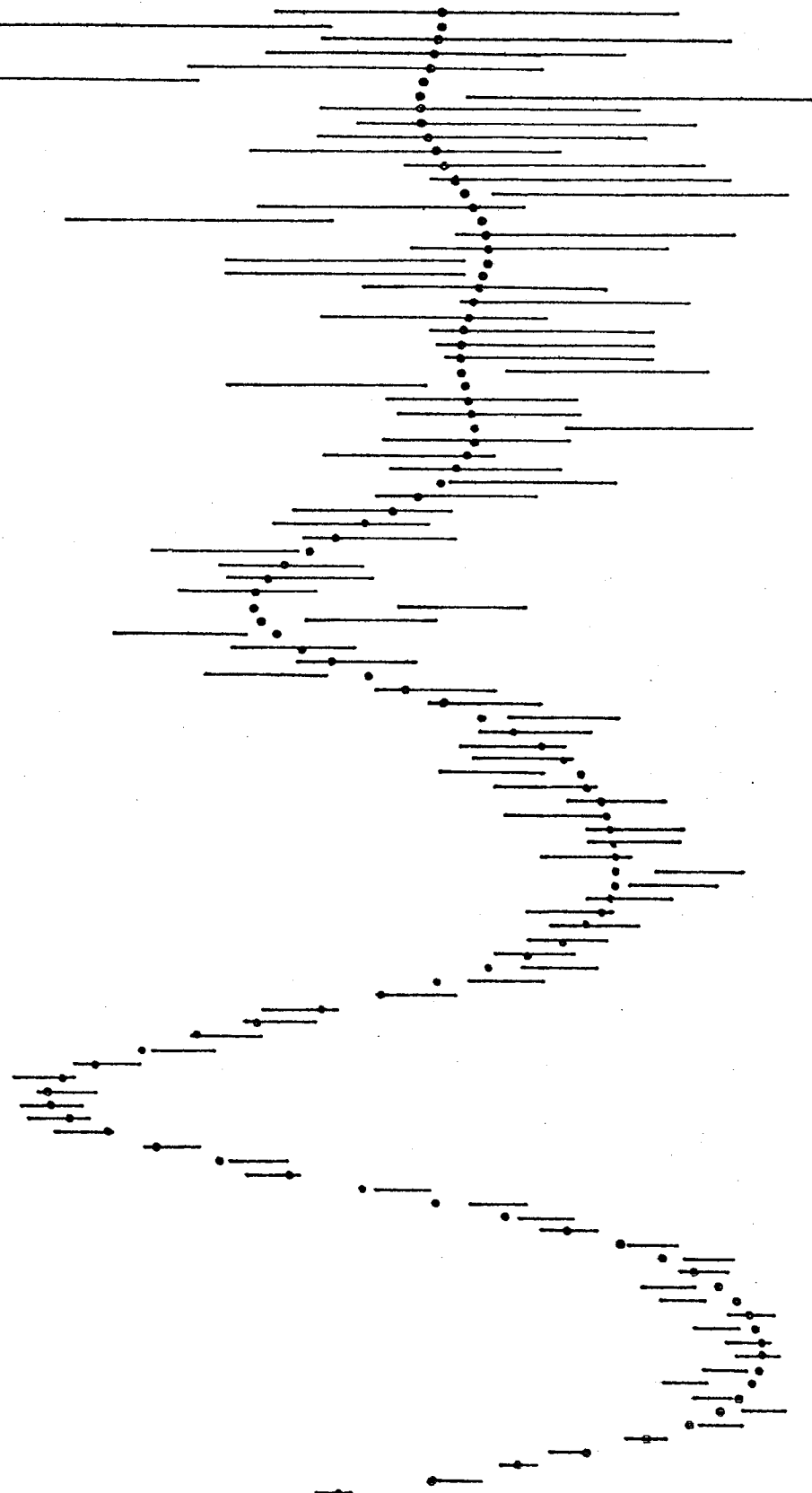


FIG. III - 7

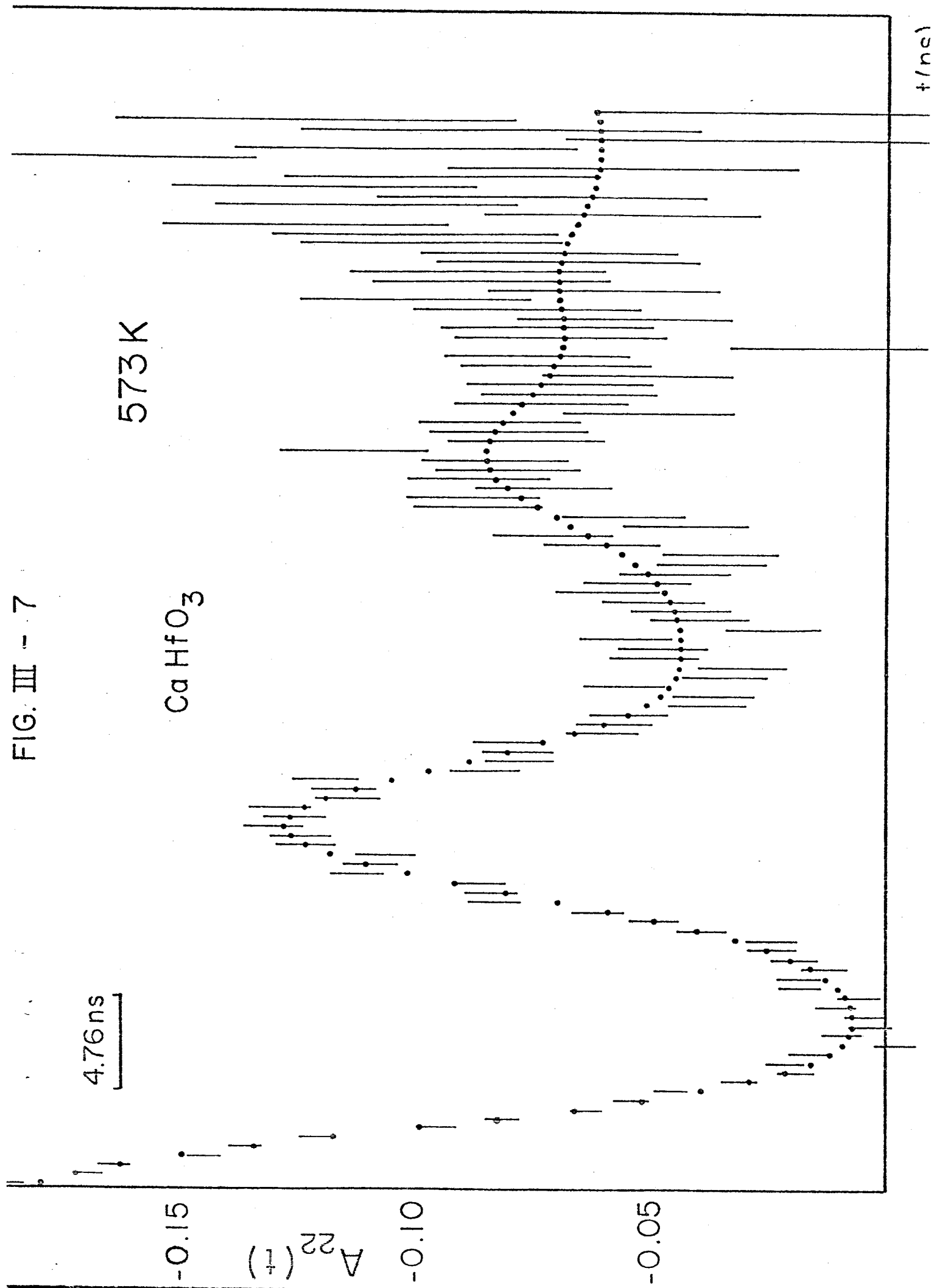


FIG. III - 8

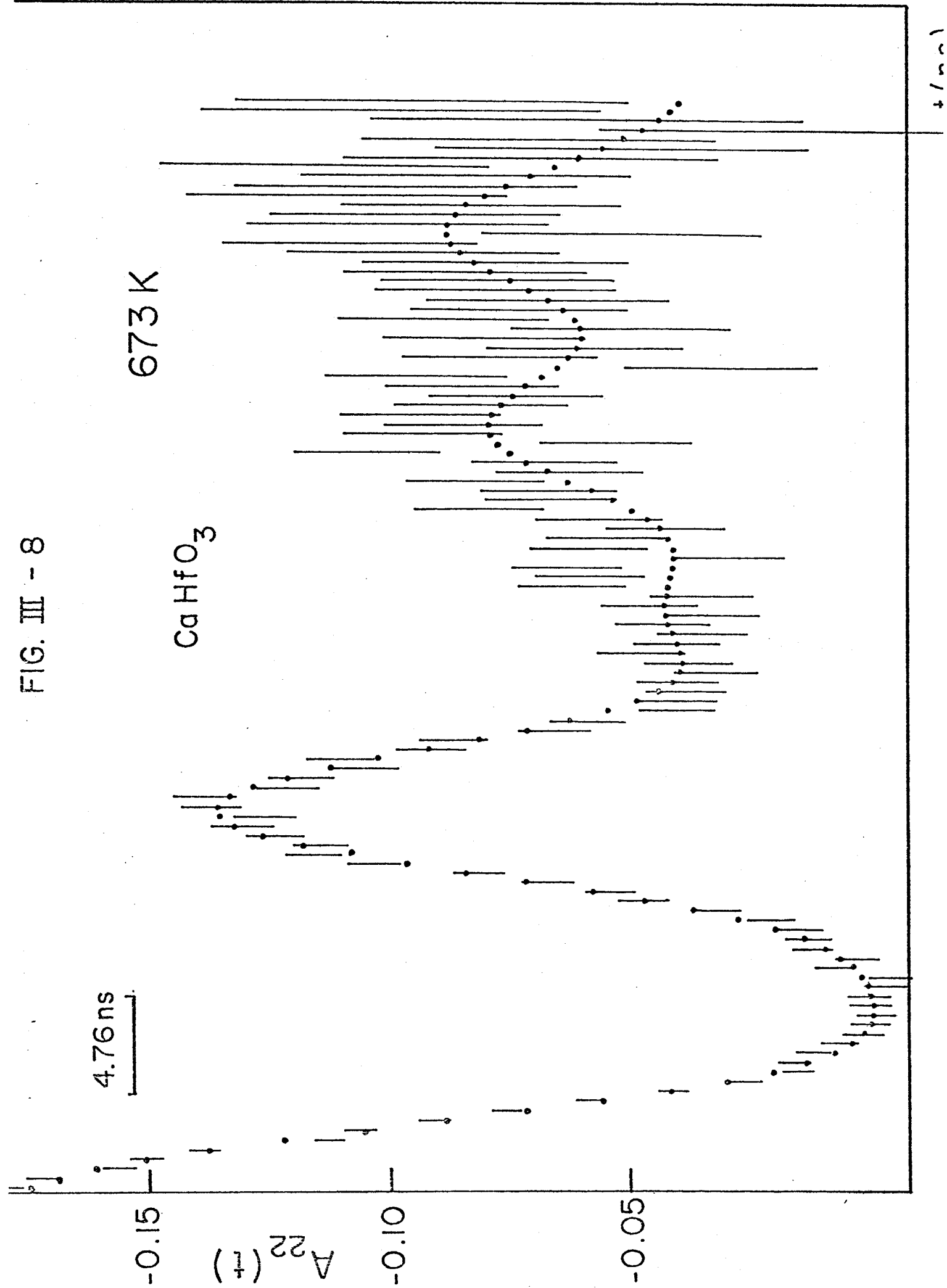


FIG. III - 9

773K

CaHfO₃

4.76 ns

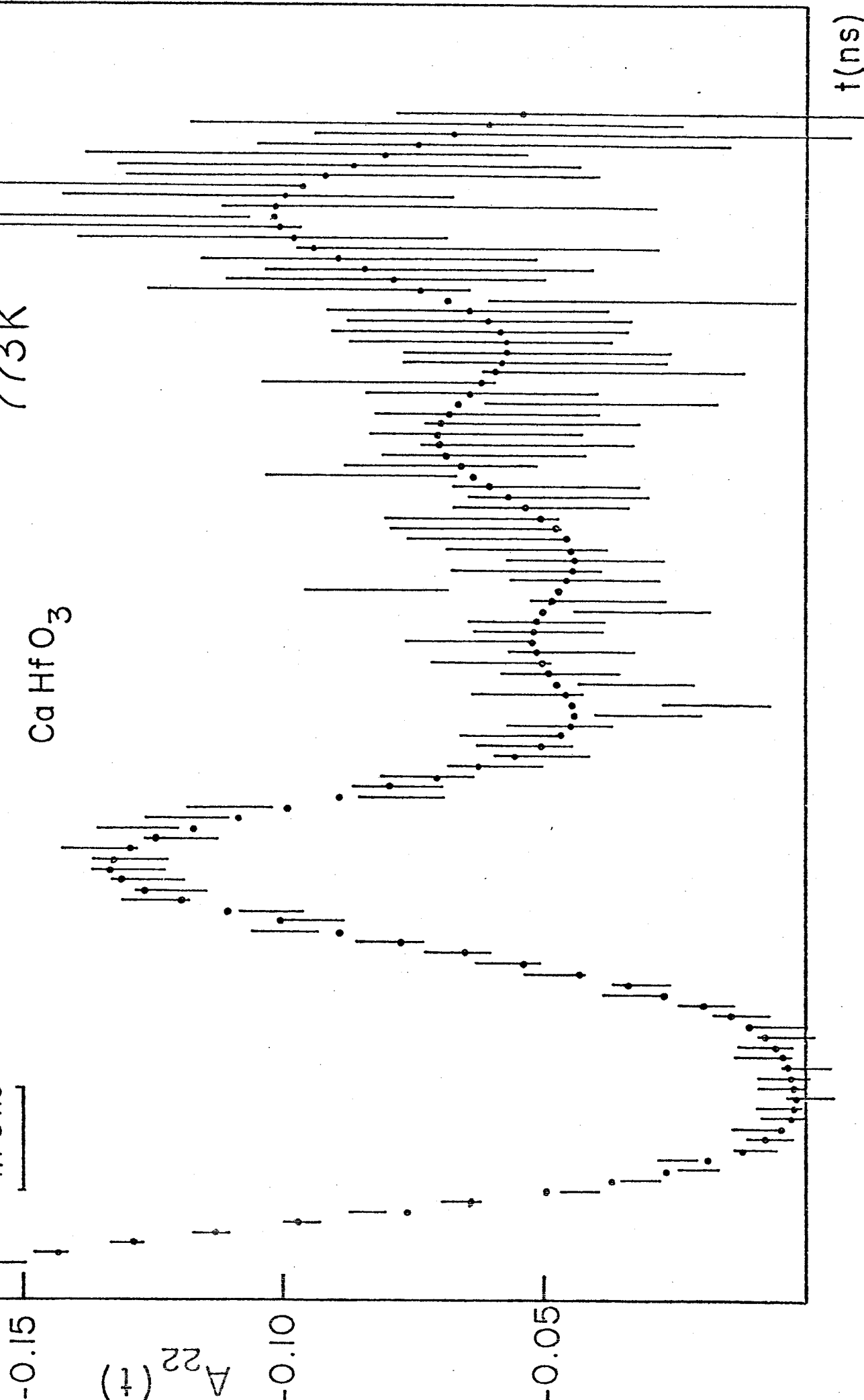


FIG. III - 10

4.76 ns

873 K

CaHfO₃

-0.15

$A_{22}(t)$

-0.10

-0.05

t (ns)

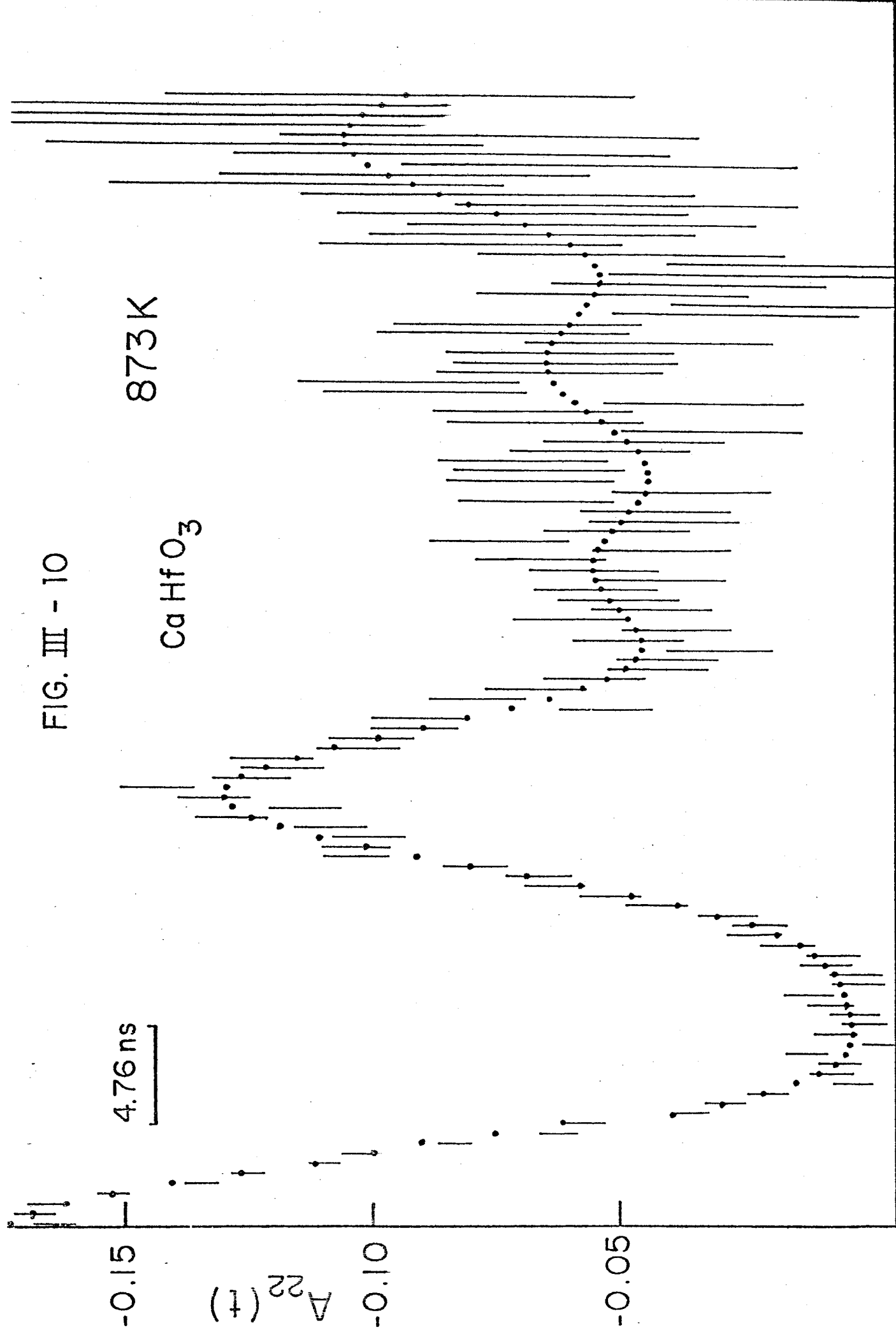
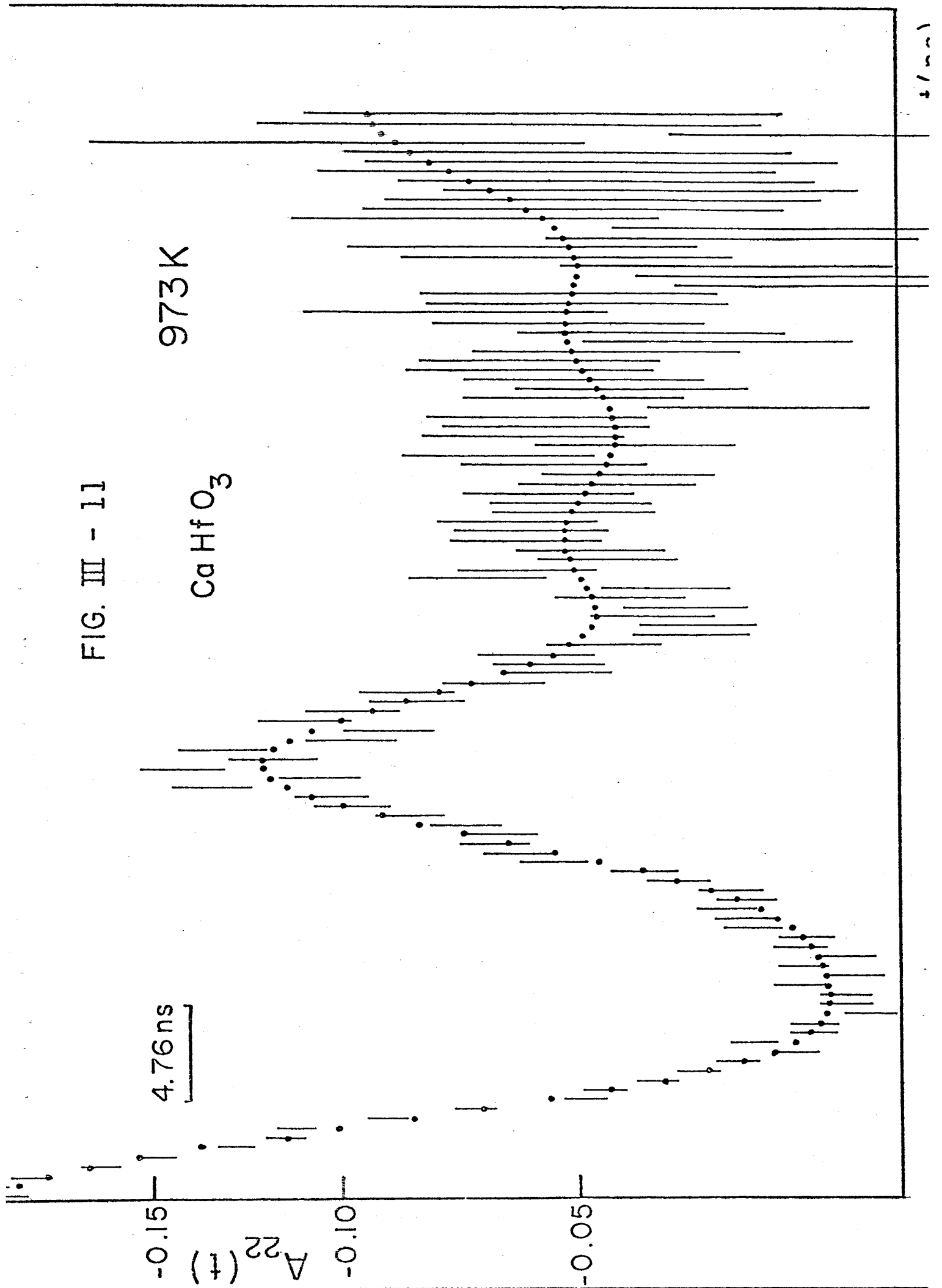
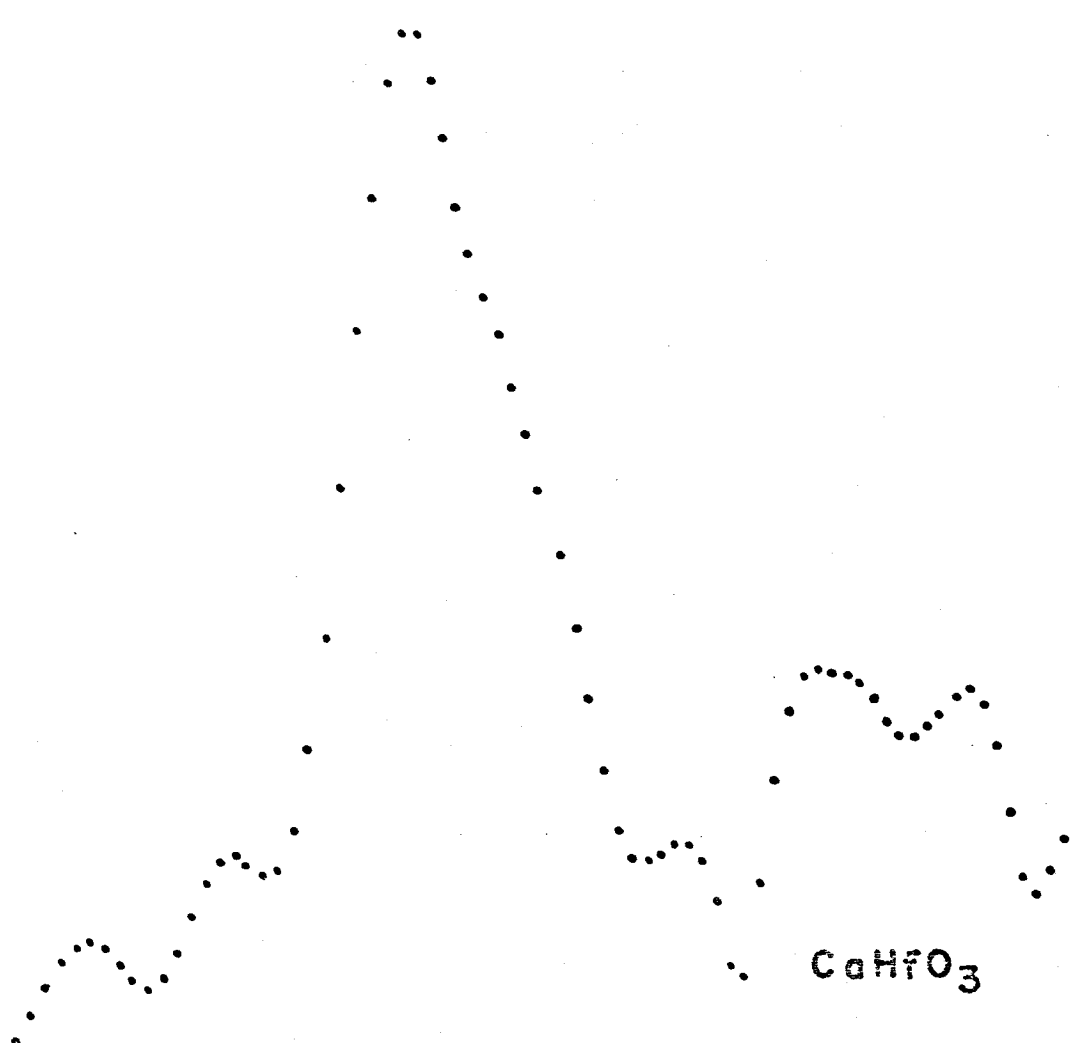


FIG. III - 11



22°C

FIG. III - 12



CaHfO₃

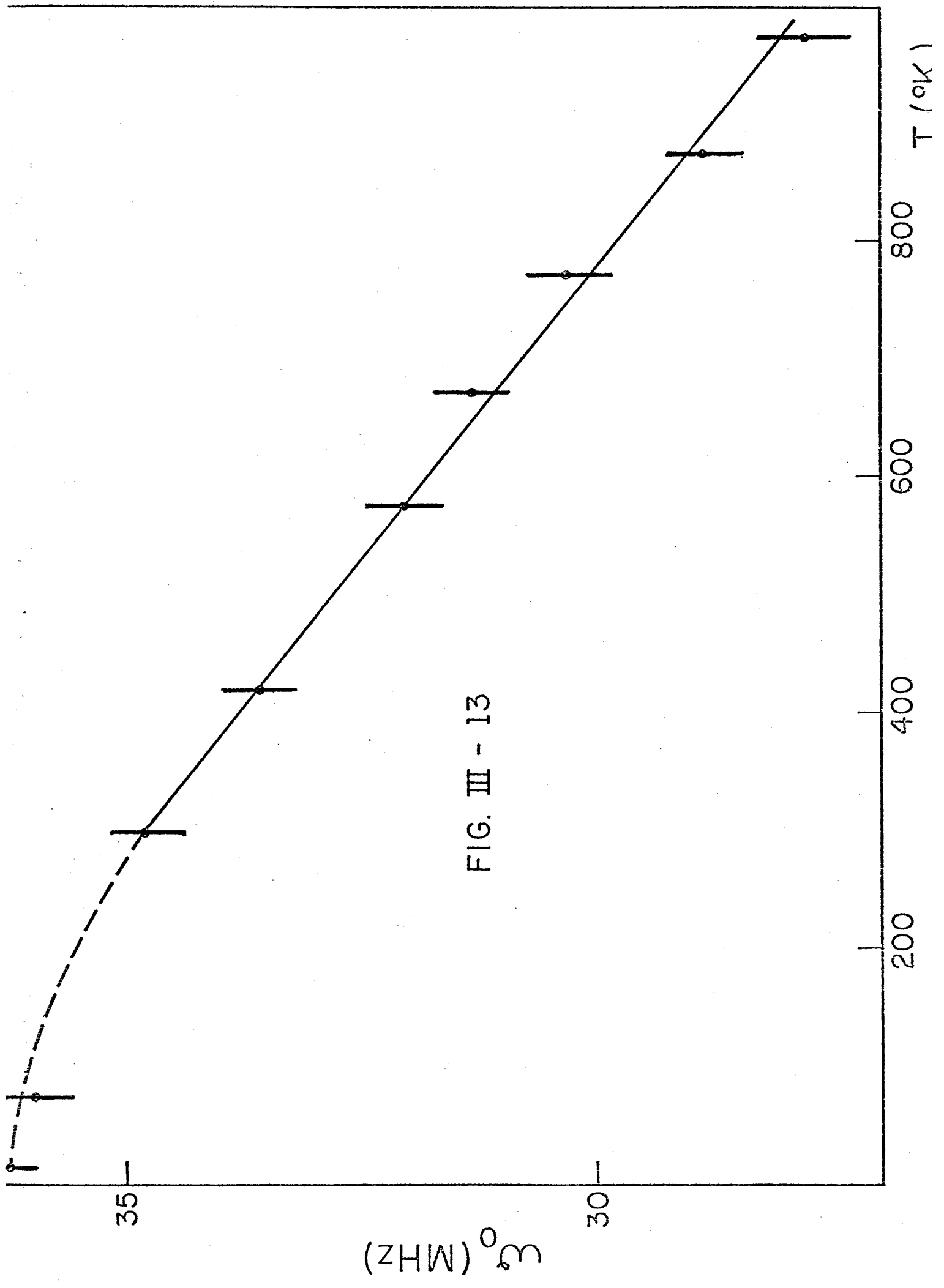


FIG. III - 13

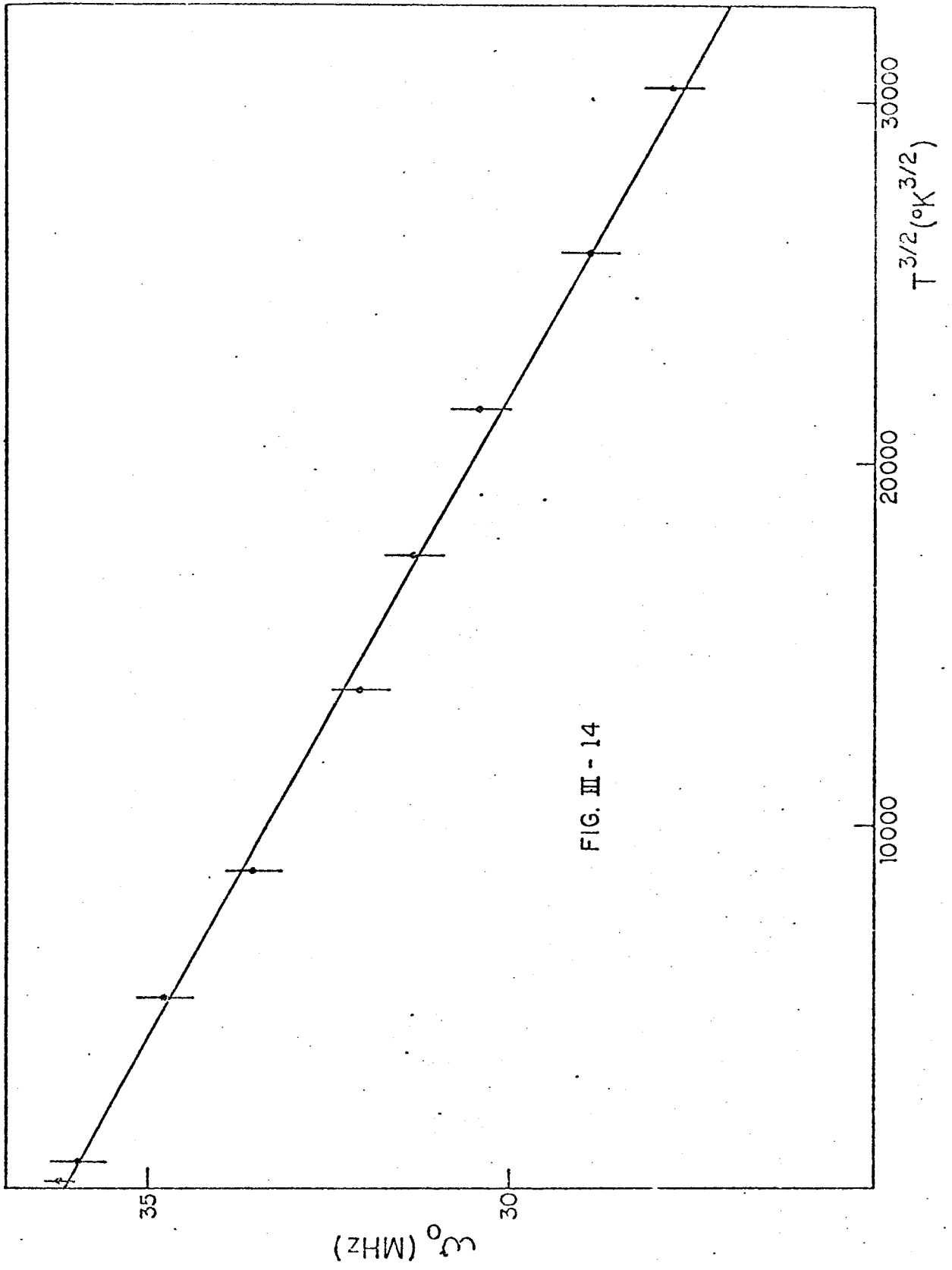


FIG. III - 14

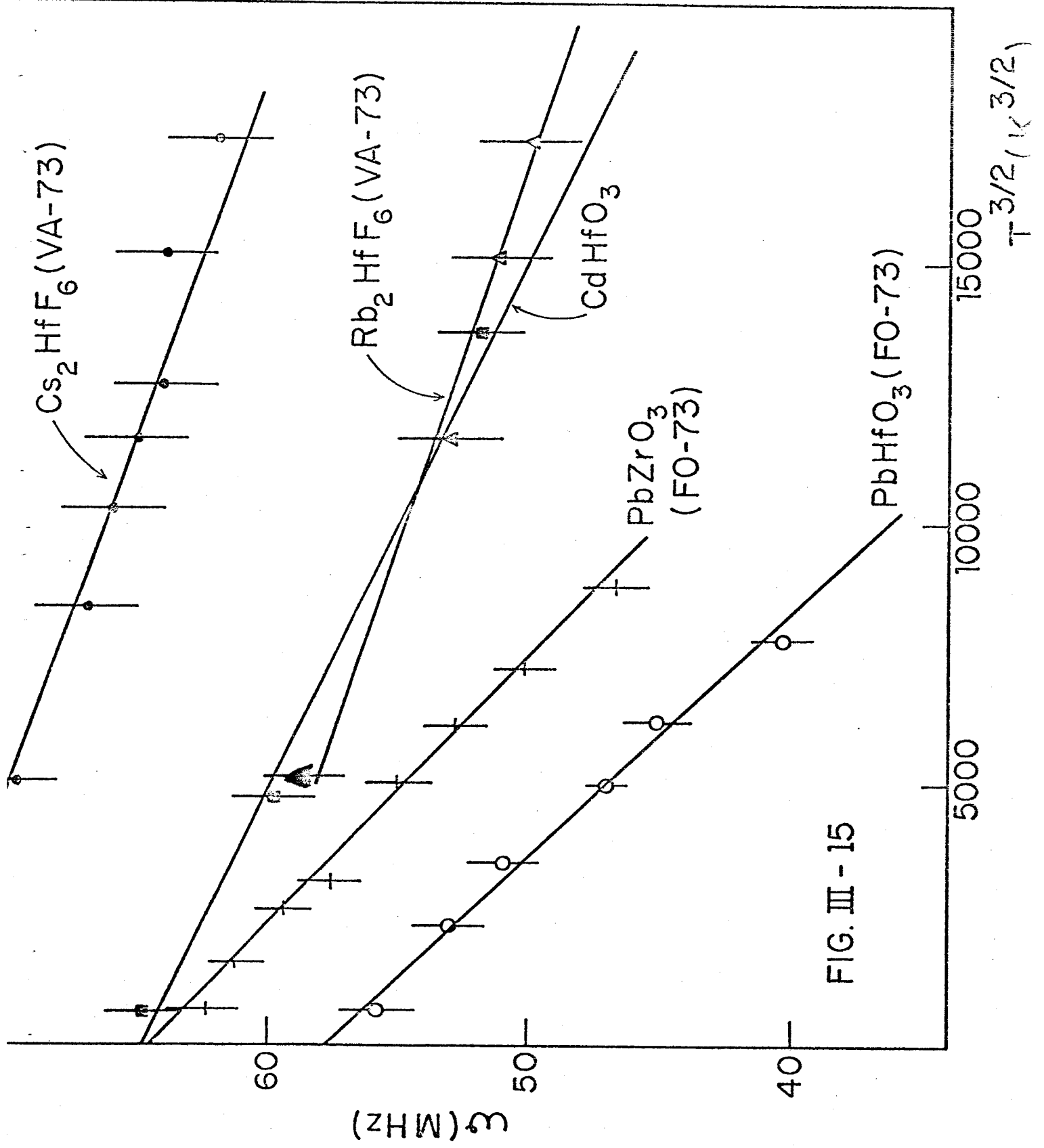


FIG. III - 15

$T^{3/2} (K^{3/2})$

CAPÍTULO IV

ESTUDO EXPERIMENTAL DA PEROVSKITA CdTiO_3

IV.1 Introdução

A perovskita CdTiO_3 foi pouco estudada depois dos trabalhos pioneiros de Naray-Szabo (NA-43) e Helen Megaw (ME-46). Recentemente, devido a confirmação do caráter ferroelétrico do CdTiO_3 o interesse aumentou muito (LY-62), (MA-73), (KN-74).

O estudo deste cristal pela técnica de CAPD foi motivado pelos seguintes aspectos:

a) não existem medidas do gradiente de campo elétrico (GCE) interno nesta perovskita e, em particular, não existe nenhuma medida de CAPD no sítio do íon A em perovskitas ABO_3 . Assim, como o Cd^{111} constitui um excelente isótopo para CAPD, conforme discutido no Capítulo I, isto foi aproveitado para realizar as primeiras medidas no sítio do íon A.

b) algumas propriedades do CdTiO_3 tais como a sua estrutura, a extensão e importância das ligações covalentes no mesmo e a natureza das transições de fase, ainda não estão bem determinadas. Neste trabalho mostra-se que a técnica da CAPD é muito útil na determinação destas propriedades.

Nas próximas secções deste capítulo serão apresentados o método de preparação, as medidas de CAPD que foram realizadas e, finalmente, a análise dos resultados e uma discussão centrada em torno das questões propostas no item b).

IV.2 Preparação da Amostra e Propriedades Conhecidas

A preparação do titanato de cádmio pode ser dividida em duas etapas: a) preparação da mistura íntima entre os dois óxidos, isto é, $\text{CdO} + \text{TiO}_2$ e b) obtenção da reação na fase sólida $\text{CdO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CdTiO}_3$.

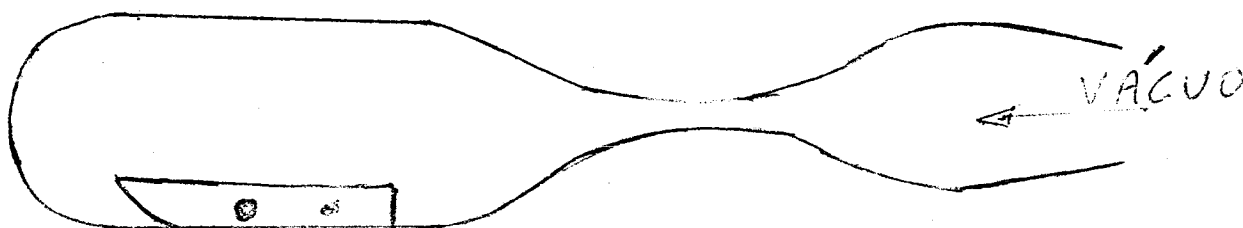
Na etapa a) partiu-se do TiCl_4 (tetracloro de titânio), o qual foi pesado em frasco fechado e, posteriormente, diluído em solução de ácido clorídrico 4M. A esta solução foi adicionado hidróxido de amônia precipitando, assim, o óxido hidratado de titânio ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Preparou-se, a seguir, uma suspensão de óxido hidratado de titânio em água e a esta foi adicionada a quantidade estequiométrica de CdO . A suspensão foi seca sob contínua agitação resultando numa mistura seca bastante íntima de $\text{CdO} + \text{TiO}_2$.

A execução da etapa b), isto é, a reação dos óxidos na fase sólida, apresentou dificuldades sérias devido ao fato da temperatura de reação ($T > 1000^\circ\text{C}$), ser bem maior do que a temperatura em que o CdO começa a se volatilizar ($\sim 600^\circ\text{C}$). Isto levou, nas primeiras tentativas, a que a mistura se desfizesse por volatilização do óxido de cádmio antes de iniciar a síntese do CdTiO_3 .

Para evitar a volatilização do CdO e favorecer a ocorrência da reação, tratou-se de realizar a síntese do CdTiO_3 numa atmosfera de óxido de cádmio.

A mistura $\text{CdO} + \text{TiO}_2$ foi prensada a 1,5 kbar, formando uma pastilha. Esta pastilha foi colocada numa barquinha de alumina juntamente com uma certa quantidade ($\sim 20\%$ da massa da pastilha) de CdO . Preparou-se, então, uma ampola de quartzo dentro da qual foi colocada a barquinha contendo a pastilha e o

excesso de óxido de cádmio destinado a formar a atmosfera. Um lado da ampola de quartzo foi selado e o outro foi estrangulado conforme mostra o desenho abaixo.



Foi feito vácuo na ampola até 10^{-5} Torr e o estrangulamento foi selado a fogo, mantendo o vácuo na ampola a qual, feito isto, foi levada a um forno a 1000°C durante 12 h.

Assim, os vapores de óxido de cádmio formaram uma atmosfera na qual se realizou a síntese do CdTiO_3 . O produto foi novamente moído até formar um pó muito fino e submetido a difração de raios-X, dando o espectro mostrado na figura IV-1. Este espectro foi completamente identificado com o das referências (AV-69) e (SP-74). Deste modo, obteve-se o CdTiO_3 puro do qual menciona-se as seguintes propriedades:

- a) a simetria do cristal é ortorombica com parâmetros de rede $a = 5.348 \text{ \AA}$, $b = 7.615 \text{ \AA}$ e $c = 5.417 \text{ \AA}$. (AV-69)
- b) o CdTiO_3 admite duas diferentes possibilidades

para a sua estrutura, ou seja, os grupos espaciais nº 33 $Pc2_1n$ ou o nº 62 $Pcmn(2)$ (KA-57). Estas estruturas derivam da estrutura ortorombica original com 4 moléculas na célula unitária, mediante o deslocamento de certos íons de suas posições originais. A estrutura ortorombica original, sem íons deslocados é mostrado na figura IV-2.

Em princípio existem duas estruturas possíveis para o $CdTiO_3$, ou seja, os grupos espaciais $Pc2_1n$ e $Pcmn(2)$. O estudo de difração de raios-X feito por Kay e Miles (KA-57) atribui a estrutura do $CdTiO_3$ ao grupo espacial $Pc2_1n$. Na figura IV-3 são mostrados os deslocamentos iônicos da estrutura original (Figura IV-2) para o grupo espacial $Pc2_1n$. No entanto, como já foi demonstrado anteriormente, a técnica de raios-X, sozinha não permite determinar a estrutura destas perovskitas distorcidas (KA-51), (SH-57), (JO-57).

Isto é devido ao fato de que o fator de espalhamento do oxigênio é, geralmente, muito menor do que aquele do átomo A (por exemplo, Ba, Pb) de modo que a intensidade das ondas difratadas é dominada pela contribuição dos íons A. A determinação da estrutura só foi bem sucedida em casos onde as informações de raios-X foram suplementadas por dados de espalhamento de neutrons. No caso de espalhamento de neutrons, o fator de estrutura do oxigênio é da mesma ordem de grandeza do que o dos átomos A.

O grupo espacial $Pcm(2)$ é bastante semelhante ao $Pc2_1n$ com algumas restrições: os deslocamentos dos íons de titânio são nulos, os deslocamentos na direção y dos íons de cádmio e dos oxigênios do grupo 1 também são nulos e, finalmente, os deslocamentos dos oxigênios dos grupos 2 e 3 são iguais em módulo.

Como foi dito acima, não é possível eliminar um ou outro destes dois grupos espaciais por métodos de raios-X. A diante mostra-se que a técnica de CAPD permite determinar a es trutura do CdTiO_3 .

c) o CdTiO_3 sofre uma transição de fase ferroe-létrica a 50°K (MA-73). A natureza desta transição será discutida na parte de análise e interpretação dos resultados.

IV.3 Medidas da Correlação Angular Perturbada

IV.3.1 Ativação com Prótons

Foi medida a CAPD no sítio do Cd em CdTiO_3 onde o núcleo de prova radioativo, o In^{111} , foi obtido irradiando com prótons a amostra de CdTiO_3 . Esta irradiação foi feita no IEN-NUCLEBRÁS. A reação que forma o isótopo radioativo é $\text{Cd}^{111}(\text{p},\text{n})\text{In}^{111}$ e, como se explicou no Capítulo I, a atividade do In^{111} ($T_1 = 2,8\text{d}$) decai por captura de elétron populando níveis no $\frac{2}{2}\text{Cd}^{111}$. Mediu-se, então, a CAPD para o nível a 247 KeV ($I = \frac{5}{2}$, $T_1 = 84\text{ ns}$) no Cd^{111} pela cascata 173-247 KeV. A resolução em tempo do equipamento foi $\sim 2,5\text{ ns}$ e a calibração 2,4 ns/canal. Os coeficientes $A_{22}(t)$ experimentais para as três temperaturas de medida, $T = 16, 77$ e 293 K estão nas figuras IV-4 a IV-6.

A medida na temperatura ambiente ($T = 293^\circ\text{K}$) foi feita antes e após um recozimento a 1000°C durante 48h dando, em ambos os casos, a mesma curva $A_{22}(t)$ experimental. Isto mostra que o dano por irradiação com prótons causado na rede cristalina bem como deslocamentos de íons de In^{111} das suas posições regulares de rede não são significativos neste caso.

A tabela IV-1 mostra os valores dos parâmetros ω_1 , η e δ obtidos ajustando as curvas $A_{22}(t)$ experimentais com a expressão I-43, usando o programa de ajuste por χ^2 mínimo BTQL6. Adotando o valor $Q = 0,77 \pm 0,12$ barn (RA-73) para o momento de quadrupolo elétrico do estado intermediário do Cd^{111} calculou-se, também, os valores de V_{zz}^{exp} para cada uma das temperaturas medidas. Estes valores também estão na tabela IV-1.

IV.3.2 Ativação com Neutrons

Uma parte da amostra de CdTiO_3 foi levada para o laboratório de correlações angulares do IEA-SP onde está instalado um espectrometro idêntico ao descrito no Capítulo I. Lá foi medida a CAPD no Cd^{111} populado pelo estado metaestável a 397 KeV ($T_{1/2} = 49$ min.). A ativação deste estado metaestável do Cd^{111} foi feito com doses muito pequenas de irradiação com neutrons. A CAPD foi medida através de mesmo estado intermediário a 247 KeV ($I = \frac{5}{2}$, $T_{1/2} = 84$ ns) usando, agora, a cascata 150-247 KeV, conforme explicado no Capítulo I.

Foi medida somente a CAPD a temperatura ambiente ($T = 293$ K). A curva $A_{22}(t)$ experimental é mostrada na figura IV-7. A calibração é 5 ns/canal e a resolução em tempo da medida é 2,5 ns.

Devido a curta meia-vida do estado metaestável, cada fonte só pode ser utilizada por um período típico de 3 horas. Isto fez com que a obtenção de resultados nesta medida fosse muito trabalhosa e demorada, já que a estatística é muito menor, dificultando bastante o ajuste dos dados experimentais. A linha cheia da figura IV-7 mostra a curva que se

obtêm ajustando a curva experimental com os mesmos valores de ω_1 e η extraídos da medida por ativação com prótons, apenas com δ diferente, sendo da ordem de $\delta = 0,08$ neste caso. Então, a medida da CAPD no sítio do Cd em CdTiO_3 confirma razoavelmente a medida por ativação com prótons.

IV.4 Análise e Interpretação dos Resultados

Como foi exposto na secção IV.2, as posições dos íons na célula unitária do CdTiO_3 são conhecidas. Isto leva, como um primeiro passo na análise dos resultados, a efetuar um cálculo de soma na rede de cargas puntuais e comparar o resultado deste cálculo com o resultado experimental

$$V_{zz} = 5,41 \pm 0,80 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2, \quad \eta = 0,41 \pm 0,01$$

O método de soma na rede de cargas puntuais é discutido no Apêndice I.

No caso particular do CdTiO_3 é possível incluir no cálculo do GCE a contribuição devida aos dipolos elétricos de cada íon. A contribuição dipolar é calculada através de uma soma na rede de dipolos puntuais, a qual também é discutida no Apêndice I. Neste cálculo usou-se os valores de p_x , p_y e p_z para cada íon na célula unitária do CdTiO_3 determinados por Lyubimov e outros (LY-62). Os resultados do cálculo de soma na rede de cargas e dipolos puntuais para as duas estruturas apresentadas na Secção IV.2 foram os seguintes:

a) para o grupo espacial $\text{Pc}2_1n$

$$V_{zz}^{\text{calc}} = 8,16 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2, \quad \eta^{\text{calc}} = 0,83$$

b) para o grupo espacial Pcmn(2)

$$V_{zz}^{\text{calc}} = 9,05 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2, \quad \eta^{\text{calc}} = 0,39$$

c) nas duas estruturas usadas para o cálculo, a contribuição para V_{zz} da soma na rede de di-
polos elétricos pontuais é menos de 1% da contribuição da soma na rede de cargas pontuais.

Os valores de V_{zz}^{calc} e η^{calc} estão mostrados na ta-
bela IV.1, junto com os valores experimentais. Vê-se que V_{zz}^{calc} é, para ambas estruturas possíveis do CdTiO_3 , bem maior do que o resultado experimental. Isto se deve, muito provavelmente ao fato de que a contribuição covalente para o GCE não foi levada em conta no cálculo.

Por outro lado, o valor do parâmetro de assime-
tria calculado com os deslocamentos iônicos que correspondem a estrutura Pcmn(2), $\eta^{\text{calc}} = 0,39$, reproduzem muito bem o valor experimental enquanto que para o grupo espacial $\text{Pc}2_1\text{n}$, o valor calculado, $\eta^{\text{calc}} = 0,83$, é o dobro do valor experimental.

Medidas anteriores de GCE em outras perovskitas tais como PbHfO_3 (FO-73), PbZrO_3 (FO-72) e BaTiO_3 (SC-72), cujas estruturas são muito bem conhecidas graças a resultados combinados de difração de raios-X e neutrons, mostram uma excelente concordância entre os valores experimentais de η e os valores obtidos por cálculo de soma na rede de cargas pontuais, não obstante a discordância entre os valores experimentais e calculados de V_{zz} . Isto indica que existe uma contribuição cova-
lente para o GCE nestes compostos e que esta contribuição é iso-
trópica.

Então, supondo que a contribuição covalente para

o GCE no Cd em CdTiO_3 também é isotrópica, a análise feita neste trabalho indica que o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ é capaz de reproduzir os resultados experimentais e deve ser levada em conta na descrição do tipo de distorção da estrutura de perovskita que é responsável pela ferroeletricidade no CdTiO_3 .

Na figura IV.8 mostra-se a curva $A_{22}(t)$ que se obtém simulando no computador com a frequência $\omega_1 = 16$ MHz e $\eta = 0,83$ que é o valor de η^{calc} para o grupo $\text{Pc}2_1n$. Note-se a grande modificação que este valor de η causa na curva $A_{22}(t)$. Então, a comparação das curvas experimentais com a figura IV. 8 elimina definitivamente a possibilidade $\eta = 0,83$.

Segundo a descrição da Secção IV.2, o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ corresponde a uma estrutura mais simétrica do que o $\text{Pc}2_1n$ porque a diferença entre os dois grupos espaciais está em que o grupo $\text{Pcmn}(2)$ é atingido fazendo-se nulos muitos dos deslocamentos iônicos que ocorrem na formação da estrutura correspondente ao grupo espacial $\text{Pc}2_1n$.

Uma estrutura com os deslocamentos iônicos como os que dão o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ já tinha sido proposta para o CdTiO_3 por Helen Megaw (ME-46). No seu trabalho este autor observou certas relações de intensidade peculiares entre as linhas de difração de raios-X deste cristal. Estas peculiaridades foram interpretadas por Megaw como sendo devidas a deslocamentos dos cations de suas posições, uma vez que só os deslocamentos dos oxigênios não poderiam ser responsáveis pelas mesmas. Pelas relações de intensidade e por serem os íons de Cd mantidos por ligações eletrostáticas mais fracas (em princípio, $2/12$ para a ligação Cd-O enquanto que $4/6$ para a ligação TiO), parece que são os íons de Cd que estão deslocados. Além disso, Megaw sugere que estes deslocamentos dos íons Cd^{2+} não devem es-

tar ao longo do eixo y ortorombico. Finalmente, segundo o autor, este tipo de deslocamento traz o íon de Cd para perto de seis dos seus oxigênios vizinhos mais próximos e afasta-o dos outros seis, colocando o íon de Cd numa coordenação 6 ao invés da coordenação 12 que o íon A possui numa perovskita ABO_3 não-distorcida. Deslocamentos dos oxigênios reforçam esta tendência.

Coordenação 6 para o Cd^{2+} do $CdTiO_3$ concilia o critério do fator de tolerância de Goldschmidt com o raio iônico do Cd (veja o Capítulo II e a referência (ME-46) na página 149). Note-se que o grupo espacial $Pcmn(2)$ corresponde exatamente a esta descrição pois ele é atingido fazendo nulos os deslocamentos dos íons de titânio e os deslocamentos na direção y dos íons de cádmio. Além disso, pode-se mostrar, usando as coordenadas dos íons dados por Kay (KA-57), que na estrutura descrita por este grupo espacial o Cd^{2+} tem realmente seis oxigênios mais próximos. Os deslocamentos iônicos no grupo espacial $Pcmn(2)$ são mostrados na tabela IV.2.

Considera-se, agora, a diferença obtida entre o valor calculado de V_{zz} e o valor experimental. Como as contribuições iônica e dipolar já estão levadas em conta em V_{zz}^{calc} , esta diferença deve ser atribuída a contribuição das ligações covalentes para o GCE, a qual se supõe ser isotrópica. Infelizmente, o sinal de V_{zz}^{exp} não foi medido. Supondo um sinal positivo para V_{zz}^{exp} resulta que no $CdTiO_3$ as ligações covalentes contribuem para o gradiente de campo elétrico total com um V_{zz} que tem sinal oposto ao devido a soma na rede de cargas e dipolos pontuais. A concordância com o valor experimental é obtida se o valor absoluto desta contribuição covalente é da ordem de 40% da contribuição da soma na rede. Este resultado é qualita-

tivamente consistente com observações feitas em outros perovskitas como o BaTiO_3 e PbTiO_3 (SC-72). Um ponto fraco desta análise é que não se sabe o sinal de V_{zz}^{exp} . Neste trabalho supõe-se que V_{zz}^{exp} é positivo. No entanto, independente do sinal de V_{zz}^{exp} , o GCE gerado pela covalência tem sinal oposto a contribuição da soma na rede.

Assim sendo, pode-se escrever a componente máxima do gradiente de campo elétrico no sítio do Cd na perovskita CdTiO_3 como

$$V_{zz}^{\text{Cd}} = V_{zz}^{\text{calc}} + V_{zz}^{\text{cov}}$$

onde

$$V_{zz}^{\text{calc}} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{zz}^{\text{rede}}$$

e

$$V_{zz}^{\text{cov}} = - 0,4 V_{zz}^{\text{calc}}$$

Finalmente, considera-se o problema da transição de fase a 50°K do CdTiO_3 . Smolenskii (SM-50) sugeriu a existência de uma transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica na região de temperatura entre 50 e 60°K . Martin (MA-73) confirmou a existência de uma transição medindo a constante dielétrica e observou um máximo de ϵ a $T = 47,5^{\circ}\text{K}$.

O problema que ainda permanece em aberto é, justamente, a natureza desta transição de fase. Lyubimov e outros (LY-62) propuseram, num estudo comparativo entre o CdTiO_3 e o PbTiO_3 , que a transição de fase a 50°K é de um estado ferroelétrico para outro estado ferroelétrico, estando o ponto Curie do

CdTiO_3 a temperaturas bem maiores como ocorre no PbTiO_3 .

Como nenhum destes argumentos é suficientemente definitivo para encerrar a questão, parece importante acrescentar outros tipo de informações. Neste trabalho, foi medida a CAPD no CdTiO_3 nas temperaturas de 16, 77 e 293°K. Os resultados experimentais são mostrados nas figuras IV.4 a IV.6 e na tabela I. Para conectar os resultados de CAPD com as questões levantadas acima é necessário examinar a sistemática das medidas de CAPD em função da temperatura feitas em outras perovskitas com propriedades de ferroelétricas displacivos:

a) transições da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica em ferroelétricos displacivos como as perovskitas são em geral acompanhadas por uma transição estrutural de uma fase com simetria de perovskita distorcida para a fase com simetria cúbica ou outra simetria bastante próxima da cúbica. Isto manifesta-se através de uma descontinuidade em V_{zz} e η na temperatura crítica resultando uma mudança drástica na forma da curva $A_{22}(t)$ (SC-72), (FO-72), (FO-73);

b) transições de fase sem mudança de simetria manifestam-se através de uma variação não descontínua de V_{zz} e η (FO-73) (veja o Capítulo V). No caso de ferroelétricos displacivos como as perovskitas, estas transições sem mudança de simetria em geral correspondem a passagem de uma fase ferroelétrica (ou antiferroelétrica) para outra. Outro exemplo é a transição antiferro-antiferroelétrica no PbHfO_3 a 163°C (SH-53).

Os coeficientes $A_{22}(t)$ experimentais para o CdTiO_3 obtidos a 16 e 77°K mostram resultados muito similares. O pequeno decréscimo de V_{zz} e η de 16 para 77°K (veja a tabela I) pode ser atribuído a expansão e/ou vibração da rede. Como uma mudança de simetria do cristal dá considerável variação de

V_{zz} e η , conforme discutido acima, os resultados obtidos por CAPD indicam que a transição de fase a 50°K não é acompanhada por uma mudança de simetria do cristal e, provavelmente, trata-se de uma transição de um estado ferroelétrico para outro, análogo as transições de fase antiferro-antiferroelétrica do PbHfO_3 a 163°C (FO-73) e CdHfO_3 a 605°C (SP-74), (BA-77c).

Note-se, no entanto, que este argumento não é conclusivo, não somente porque poderia ocorrer uma mudança de simetria que não causa uma mudança drástica no GCE no sítio do Cd mas também porque mesmo se a mudança da simetria ocorre a 50K ainda assim a transição pode ser de uma fase ferroelétrica para outra.

IV.5 Sumário

Neste capítulo foram apresentadas medidas precisas de CAPD no sítio do Cd da perovskita CdTiO_3 nas temperaturas de 16, 77 e 293°K .

Os valores experimentais de V_{zz} , a componente máxima do tensor GCE e η , sua assimetria, foram comparados com cálculos de soma na rede de íons. Esta comparação mostrou a existência essencial de uma contribuição covalente para o GCE. Supondo que esta contribuição é isotrópica, uma boa concordância entre os valores teórico e experimental é obtida usando o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ para o CdTiO_3 e admitindo que a contribuição covalente para V_{zz} é da ordem de 40% da contribuição da rede e de sinal oposto.

As medidas a 16 e 77 K mostraram que não ocorre uma variação considerável de V_{zz} e η no sítio do Cd entre es-

tas temperaturas. Este resultado é discutido em termos de medidas anteriores de CAPD em compostos ferroelétricos do tipo perovskita e uma transição de fase a 50K no CdTiO_3 . Esta discussão levou a um reforço da proposição de Lyubimov e outros (LY-62) de que trata-se de uma transição de uma fase ferroelétrica para outra.

LEGENDAS

Tabela IV-2 Posições iônicas na célula unitária do CdTiO_3 com o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$.

Figura IV-1 Difratoograma de Raios-X do CdTiO_3 .

Figura IV-2 Célula ortorombica original do CdTiO_3 .

Figura IV-3 Posições iônicas no CdTiO_3 com grupo espacial $\text{Pc}2_1\text{n}$.

Figuras IV-4 a IV-6 Coeficientes $A_{22}(t)$ para o CdTiO_3 (irradiado com prótons) em diversas temperaturas.

Figura IV-7 Coeficiente $A_{22}(t)$ para o CdTiO_3 (irradiado com neutrons) a temperatura ambiente.

Figura IV-8 Coeficiente $A_{22}(t)$ simulado com $\eta = 0,83$.

TABELA IV - 1

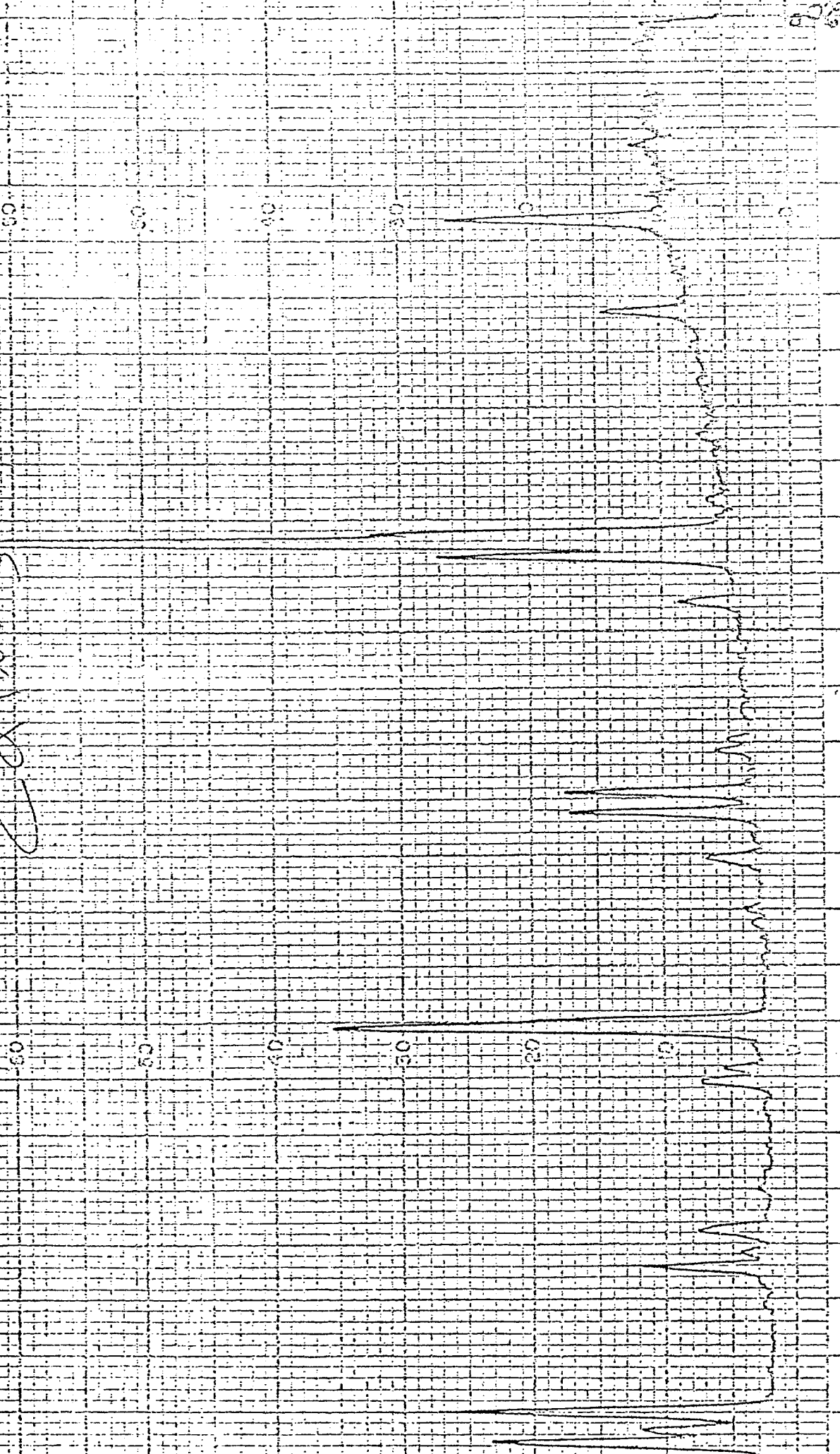
Experimental				Calculado	
T (°K)	ω_1 (MHz)	η	δ	Grupo Espacial (10^{17} V/cm ²)	η
293	16.04±0.08	0.407±0.008	0.057±0.005	5.41±0.80	0.83
77	16.98±0.17	0.428±0.013	0.051±0.009	5.71±0.83	0.39
16	17.20±0.07	0.437±0.006	0.053±0.005	5.80±0.81	

TABELA IV - 2

Cd	x: $0 + 0.006$	$0 - 0.006$	$\frac{1}{2} + 0.006$	$\frac{1}{2} - 0.006$
	y: $\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
	z: $0 + 0.016$	$0 - 0.016$	$\frac{1}{2} - 0.016$	$\frac{1}{2} + 0.016$
Ti	x: $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0
	y: 0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
	z: 0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
O ₁	x: $0 - 0.03$	$0 + 0.03$	$\frac{1}{2} + 0.03$	$\frac{1}{2} - 0.03$
	y: $\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
	z: $\frac{1}{2} + 0.05$	$\frac{1}{2} - 0.05$	$0 + 0.05$	$0 - 0.05$
O ₂	x: $\frac{1}{4} + 0.05$	$\frac{1}{4} - 0.05$	$\frac{3}{4} - 0.05$	$\frac{3}{4} + 0.05$
	y: $0 - 0.03$	$0 - 0.03$	$\frac{1}{2} - 0.03$	$\frac{1}{2} - 0.03$
	z: $\frac{1}{4} + 0.06$	$\frac{3}{4} + 0.06$	$\frac{3}{4} - 0.06$	$\frac{1}{4} - 0.06$
O ₃	x: $\frac{1}{4} + 0.05$	$\frac{1}{4} - 0.05$	$\frac{3}{4} - 0.05$	$\frac{3}{4} + 0.05$
	y: $\frac{1}{2} + 0.03$	$\frac{1}{2} + 0.03$	$0 + 0.03$	$0 + 0.03$
	z: $\frac{1}{4} + 0.06$	$\frac{3}{4} + 0.06$	$\frac{3}{4} - 0.06$	$\frac{1}{4} - 0.06$

FIG. IV-1

STTD-3



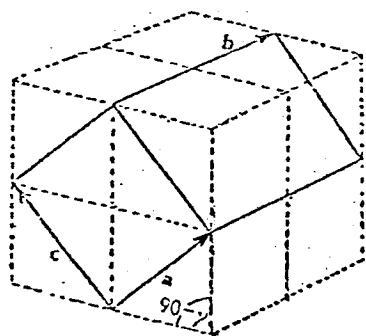


FIG. IV - 2

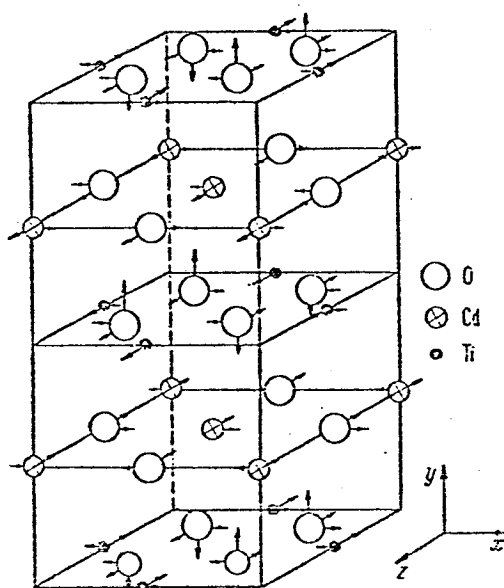
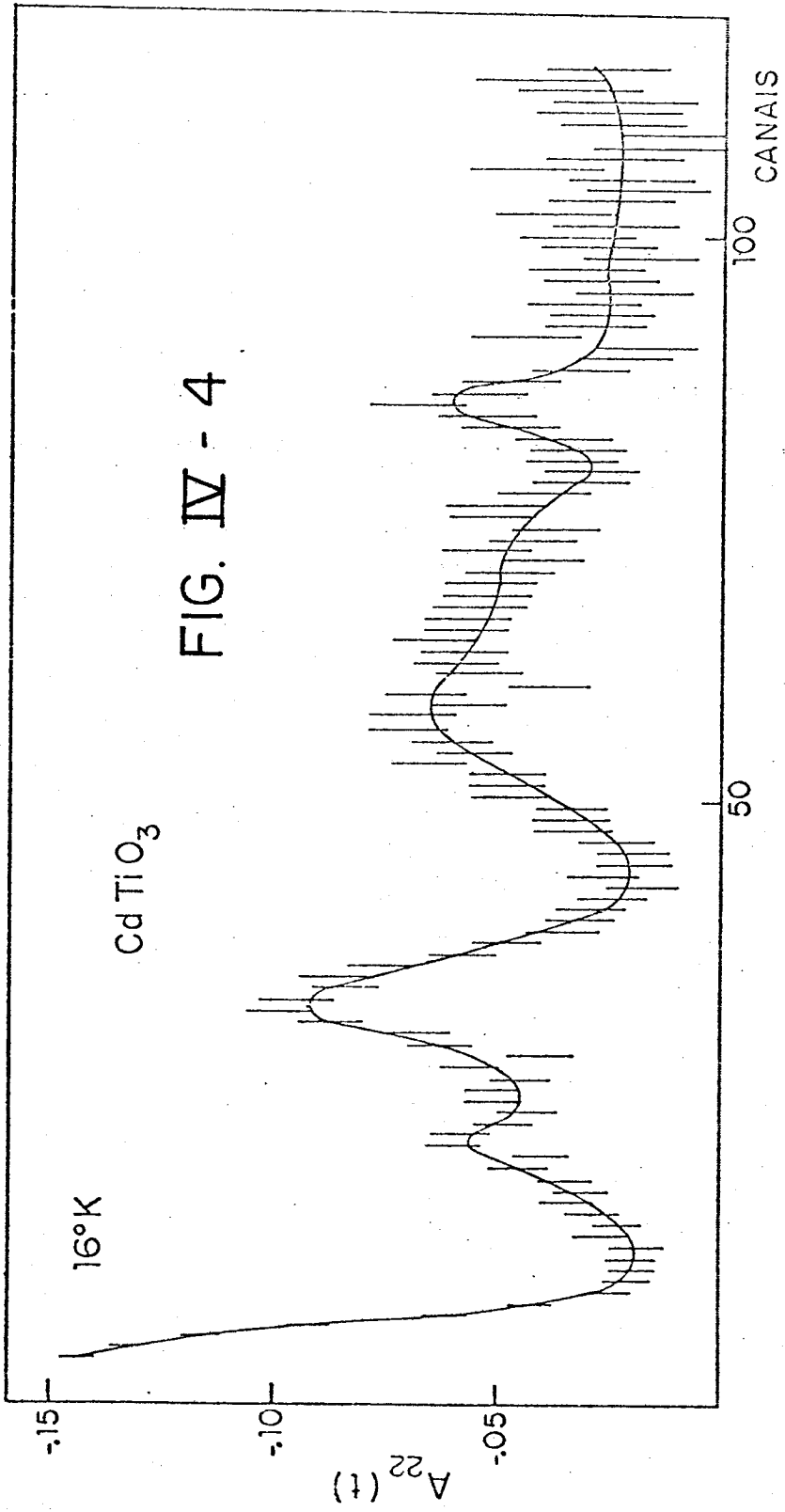
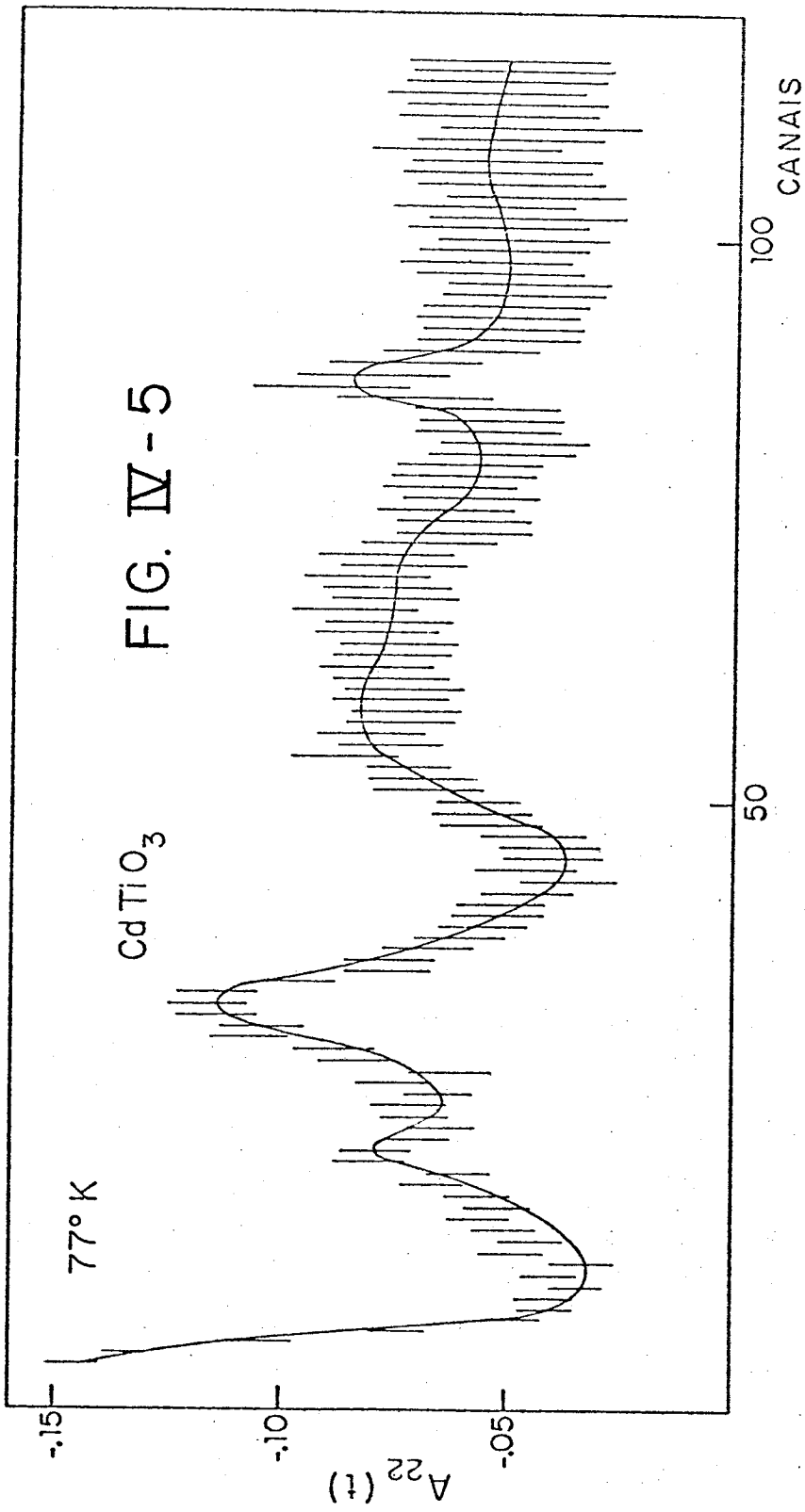
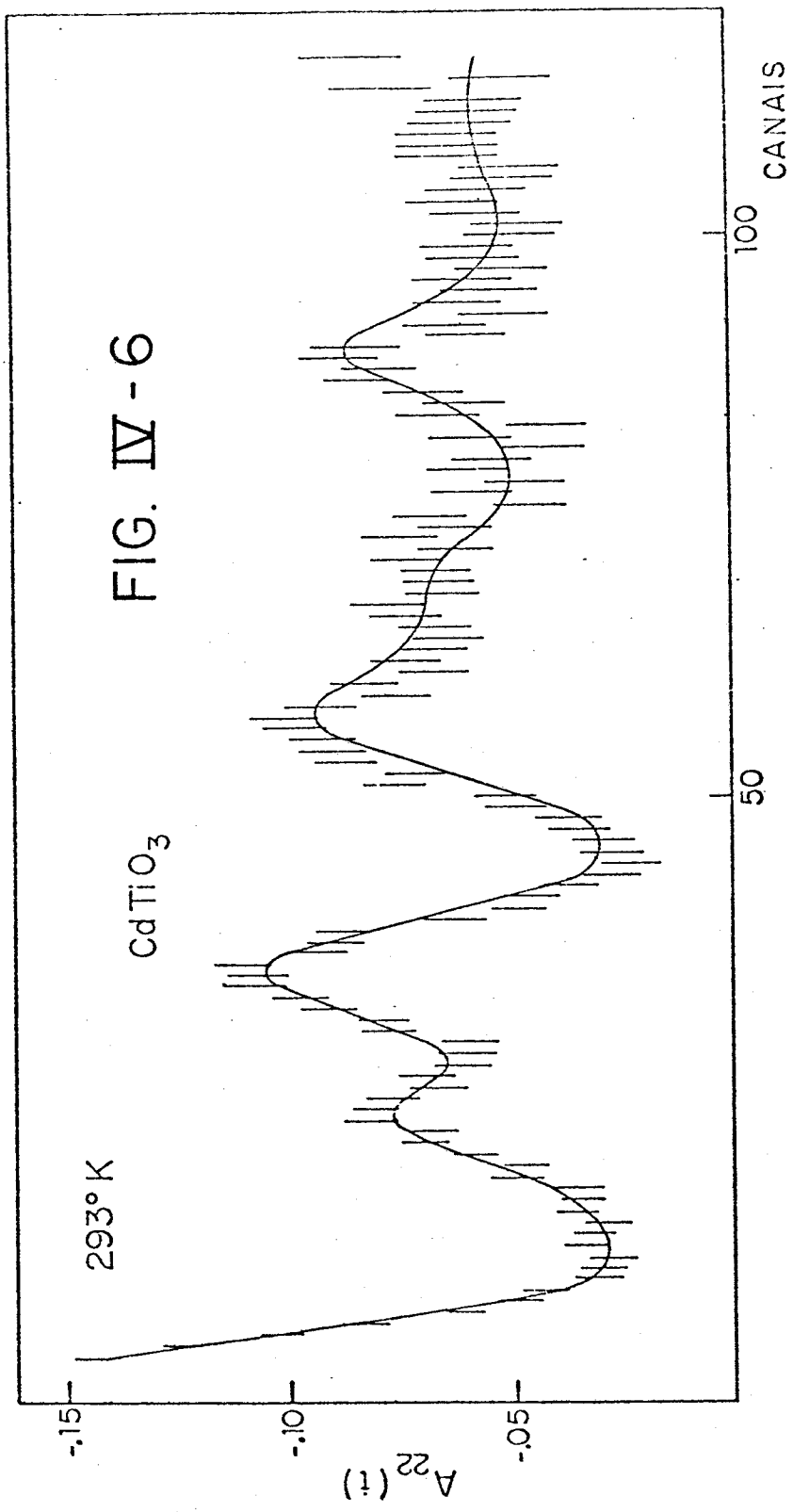


FIG. IV - 3







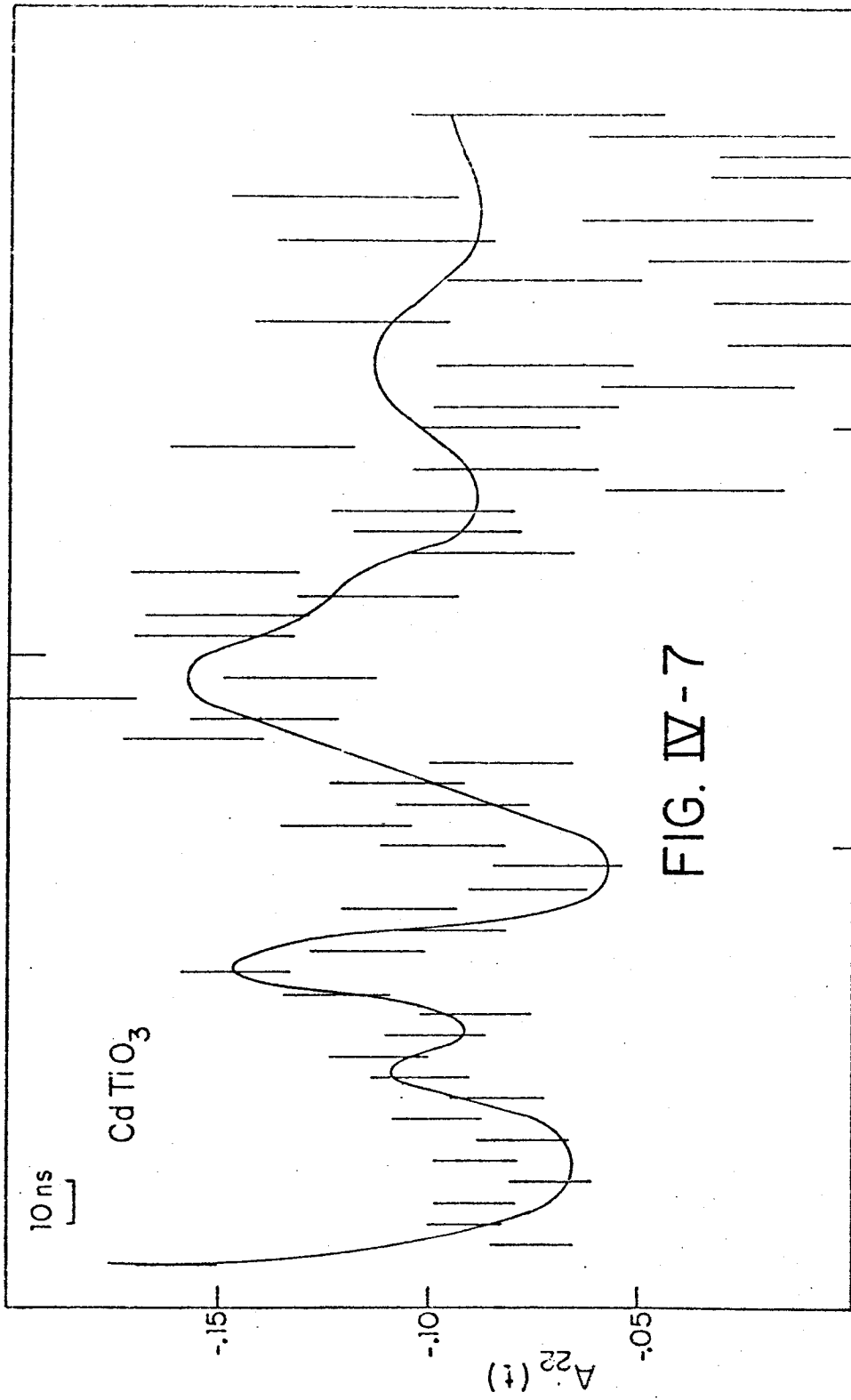
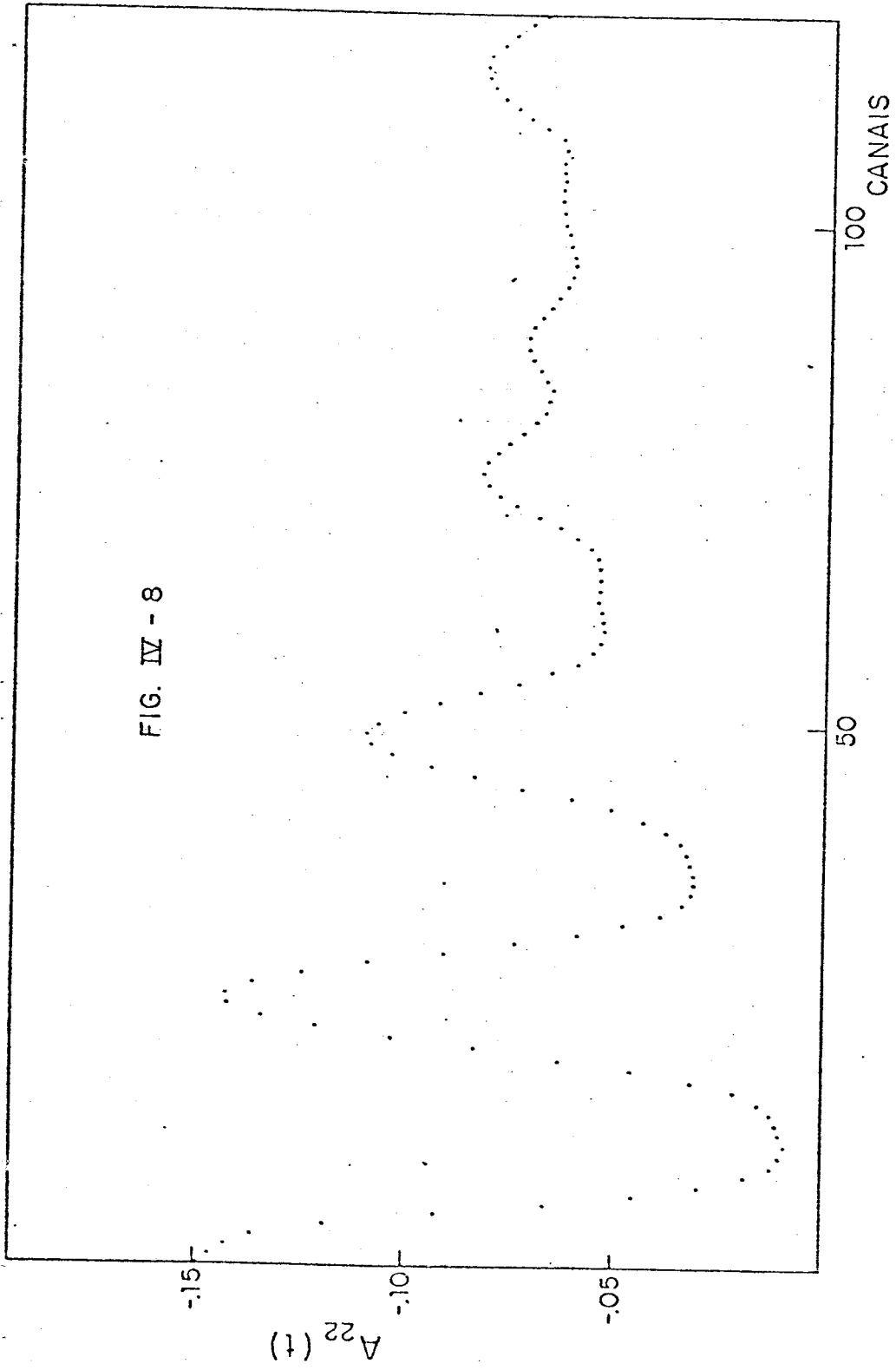


FIG. IV-7

FIG. IV - 8



CAPÍTULO V

ESTUDO EXPERIMENTAL DAS TRANSIÇÕES DE FASE DO CdHfO_3

V.1 Introdução

O número de ferro e antiferroelétricos simples do tipo "octaedro de oxigênios" é pequeno. Esta é a razão pela qual a síntese do CdTiO_3 , CdHfO_3 e CdZrO_3 e a observação de suas propriedades ferroelétricas bem como a investigação da possibilidade de traçar uma analogia entre perovskitas ferroelétricas de chumbo e de cádmio é de grande interesse.

As perovskitas de chumbo ferroelétricas foram bastante estudadas por diversas técnicas (SH-53), (JO-57) , (BH-65) e também pela técnica de CAPD (AN-72) , (SC-72) , (FO-73). Já as perovskitas de cádmio foram pouco estudadas até agora.

No capítulo anterior a CAPD foi utilizada, junto com as informações de difração de raios-X para investigar o tipo de distorção ferroelétrica do CdTiO_3 e a natureza da transição de fase a 50°K .

Neste capítulo são apresentados os resultados de medidas de CAPD no sítio do Hf ao redor dos pontos críticos do CdHfO_3 . Estes resultados são analisados com base nas propriedades conhecidas do cristal e cálculos do GCE que atua no sítio do Hf.

V.2 Preparação e Principais Propriedades

A síntese do hafnato de cádmio foi realizada de

modo análogo ao do titanato de cádmio, isto é, partindo da mistura íntima de $\text{CdO} + \text{HfO}_2$ e sintetizando em atmosfera de óxido de cádmio como foi descrito na Secção IV.2.

O produto da síntese é um pó amarelo claro que foi submetido à análise por difração de raios-X, dando o espectro mostrado na figura V-1. Este espectro foi completamente identificado com as informações contidas nas referências (AV-69) e (SP-74). Assim, obteve-se o CdHfO_3 puro do qual mencionam-se as seguintes propriedades:

- a) à temperatura ambiente a simetria é ortorombica com os parâmetros de rede $a = 5,501$, $b = 7,969$ e $c = 5,660$;
- b) a dependência com a temperatura dos parâmetros de rede (SP-74) mostra a existência de duas transições de fase a $878 \pm 15 \text{ K}$ e $993 \pm 5 \text{ K}$.

A primeira transição, da fase ortorombica I para a fase ortorombica II é caracterizada por um aumento no volume da célula da perovskita, porém a simetria mantém-se a mesma. A segunda transição, da fase ortorombica II para a romboédrica também é acompanhada por um aumento no volume da célula além de uma mudança de simetria. Uma terceira transição de fase, a 288 K, descrita na referência (AV-69) não é acompanhada de nenhuma mudança nos parâmetros de rede.

- c) medidas da constante dielétrica em função da temperatura mostra que ϵ tem anomalias a 288 K, 878 K e 993 K (SP-74), (AV-69).

d) estudos de espectroscopia ótica realizados no CdHfO_3 confirmam as transições de fase a 878 K e 993 K e, além disso, indicam que o CdHfO_3 tem as características óticas de um cristal antiferroelétrico (SP-74).

V.3 Medidas de CAPD em Função da Temperatura

As medidas de CAPD foram feitas na cascata 133-480 KeV do Ta^{181} obtido do decaimento do Hf^{181} , conforme a descrição do Capítulo I.

A ativação do isótopo Hf^{181} foi feita irradiando a amostra de CdHfO_3 com neutrons. Após a irradiação a amostra foi recozida a 1000°C durante 72h.

A CAPD foi medida a 16 temperaturas diferentes. As curvas $A_{22}(t)$ experimentais são mostradas nas figuras V-2 a V-15. As linhas cheias representam ajustes com a expressão teórica I-43. O valor dos parâmetros extraídos dos fittings estão na tabela V-1. Os valores de V_{zz}^{exp} foram obtidos usando o valor $Q = 2,51(15)b$ (GE-69) para o momento de quadrupolo do estado intermediário.

As figuras V-16, V-17, V-18 e V-19 são gráficos de w_Q , V_{zz} , η e δ , respectivamente, em função da temperatura. Nota-se que a transição de fase a 878 K produz um aumento bem definido do parâmetro de assimetria do gradiente de campo elétrico η em torno do ponto de transição. Já a componente máxima do tensor GCE, V_{zz} , varia pouco e continuamente neste ponto. A transição a 993 K, correspondente a mudança da fase ortorombica para a fase romboédrica, causa uma drástica variação em V_{zz} e η .

V.4 Análise e Interpretação dos Resultados

Seguindo o procedimento adotado nos casos anteriores, calcula-se o GCE no sítio do Hf no CdHfO_3 usando um modelo de cargas pontuais. A semelhança relativa entre os parâmetros de rede do CdTiO_3 e do CdHfO_3 sugere a realização do cálculo com as duas estruturas utilizadas no capítulo anterior para calcular o GCE no sítio do Cd em CdTiO_3 .

Então, usando os parâmetros de rede do CdHfO_3 e as posições iônicas dadas pelos grupos espaciais $\text{Pc}2_1n$ e $\text{Pcmn}(2)$ obtém-se, para o sítio do Hf, os seguintes valores a temperatura ambiente:

grupo espacial $\text{Pc}2_1n$

$$V_{zz}^{\text{calc}} = 19,2 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \quad \eta^{\text{calc}} = 0,66$$

grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$

$$V_{zz}^{\text{calc}} = 27 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \quad \eta^{\text{calc}} = 0,33$$

Estes resultados mostram, novamente, que o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ reproduz razoavelmente o valor experimental do parâmetro de assimetria η , não obstante a grande discordância em V_{zz} deva ser atribuída às contribuições dipolar e covalente que não foram levadas em conta no cálculo. Em princípio, então, pode-se admitir que a estrutura representada pelo grupo $\text{Pcmn}(2)$ descreve o cristal da CdHfO_3 .

A técnica da CAPD foi usada novamente para confirmar esta última afirmação. O GCE foi medido no sítio do Cd

no CdHfO_3 . O método de medida é idêntico ao descrito para o CdTiO_3 no caso de irradiação por neutrons (veja a seção IV.3). A curva experimental é mostrada na figura V-20, onde a linha cheia representa um ajuste dos dados experimentais como a expressão I-43. Deste ajuste extrai-se os seguintes valores experimentais:

$$\omega_1 = 17,3 \pm 0,7 \text{ MHz} , \quad \eta = 0,35 \pm 0,5$$

$$V_{zz} = 6,1 \pm 0,2 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 , \quad \delta = 0,06$$

Calculando o GCE no sítio do Cd com as estruturas mencionadas obtêm-se:

grupo espacial $\text{Pc}2_1\text{n}$

$$V_{zz} = 7,6 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 , \quad \eta = 0,78$$

grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$

$$V_{zz} = 8 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 , \quad \eta = 0,32$$

Conclue-se, então, que as medidas no sítio do Hf e do Cd em CdHfO_3 suportam perfeitamente a suposição de que a estrutura do cristal é ortorombica com grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$.

Na figura V-21 mostra-se um esquema desta estrutura com as posições dos íons na célula da perovskita.

Como a variação dos parâmetros de rede do CdHfO_3 com a temperatura é bem conhecida, calcula-se a variação de V_{zz} e η devido a dilatação da rede. Os resultados estão dados

nas figuras V-22 e V-23. A variação de V_{zz}^{calc} não reproduz a variação experimental e, portanto, a contribuição das vibrações de rede deve ser levada em conta, o que será feito mais adiante. Antes, porém, note-se que a variação de η^{calc} devida a mudança dos parâmetros de rede reproduz razoavelmente o aumento de η^{exp} na primeira transição de fase. Este resultado merece atenção especial pois, em princípio, o parâmetro de assimetria do GCE é uma medida de assimetria do cristal e esta, como foi discutido no Capítulo II, é responsável pela formação dos dipolos elétricos do cristal e pelo seu estado de ordenação ferroelétrica.

Esta última afirmação deve ser considerada em certo detalhe. Num cristal perfeito as frequências de interação quadrupolar são as mesmas para todas as células unitárias. Neste caso, o parâmetro de assimetria do GCE coincide com o parâmetro de assimetria do cristal perfeito. Se existem imperfeições de rede, as frequências de interação variarão de microcristal para microcristal, dando origem a uma distribuição de frequências. Como se sabe (veja o Capítulo I), o parâmetro de assimetria do GCE é determinado a partir das frequências ω_1 e ω_2 . A variação de ω_1 e ω_2 devido as imperfeições de rede pode ser a mesma para todas as células unitárias. Neste caso, o parâmetro de assimetria do GCE ainda coincide com o do cristal perfeito. Se, no entanto, a razão ω_1/ω_2 varia de microcristal para microcristal, η será diferente para cada microcristal. O resultado será uma distribuição do parâmetro de assimetria do GCE e o valor médio desta distribuição, em geral, não coincide com o parâmetro de assimetria do cristal perfeito. Por esta razão é difícil determinar η para uma estrutura cristalina sujeita a grandes imperfeições de rede. No caso da amostra de $CdHfO_3$ usada para as me-

didadas de CAPD neste trabalho, vê-se pela figura V-19 que nas fases ortorombica I e ortorombica II o valor da distribuição de frequências é suficientemente baixo para que o parâmetro de assimetria possa ser considerado uma medida da assimetria do cristal. Ao atingir a fase romboédrica o valor da distribuição de frequências começa a ficar alto demais para este tipo de análise. Isto manifesta-se pelo fato de que o η experimental da fase romboédrica é bem maior do que o valor calculado $\eta^{\text{calc}} \approx 0$.

Na fase ortorombica I a variação dos parâmetros de rede com a temperatura mostra (veja a Ref. SP-74) a tendência de a e c crescerem mais rapidamente do que b, além do fato de a e c terem um comportamento diferente em função da temperatura. No cálculo de soma na rede de cargas puntuais isto é responsável pelo aumento de η^{calc} . Realmente, este modo de variação dos parâmetros de rede corresponde a um aumento de assimetria do cristal, sendo que o cálculo de soma na rede mostra que η^{calc} é proporcional a este aumento de assimetria do cristal. Esta tendência se acentua quando a temperatura se aproxima de 878 K até que, ao atingir esta temperatura, a estabilidade é rompida e ocorre uma transição estrutural. Em termos dielétricos esta ruptura da estabilidade é representada por um pico na constante dielétrica. Passando para a fase ortorombica II o cristal passa para um outro estado ferroelétrico o qual, muito provavelmente, corresponde a uma ordenação antiferroelétrica dos dipolos induzidos (SP-74). Usando a teoria do modo macio pode-se dizer que esta transição de fase corresponde ao "descongelamento" de um ou mais modos de vibração que estavam condensados abaixo de 878 K. Embora este modo macio ainda não tenha sido detectado, a sua existência é necessária dentro do conhecimento atual de fenômenos FE e AFE em perovskitas. Como foi discutido no Capítu

lo II, este processo se reflete também nos deslocamentos atômicos estáticos o que é visto na difração de raios-X e interpretado como uma mudança de estrutura do cristal.

Na fase ortorombica II a tendência de variação dos parâmetros de rede com a temperatura é alterada e as variações absolutas são, também, bem menores do que na fase ortorombica I. Os valores de V_{zz}^{calc} e η^{calc} não seguem a variação com a temperatura que se observa experimentalmente, como pode ser visto na figura V-23.

Resumindo a discussão realizada até este ponto, deve-se lembrar que o objetivo desta discussão era examinar em que medida os resultados experimentais de interação quadrupolar refletem os aspectos físicos relevantes do fenômeno da ferroelectricidade. Verificou-se que o parâmetro de assimetria do tensor GCE é uma grandeza extremamente sensível a pequenas modificações nas posições de certos íons ou grupos de íons os quais, por sua vez, são responsáveis pela mudança de ordenação dos dipolos induzidos, ou seja, mudança do estado ferroelétrico do cristal. Ressalte-se, neste ponto, que a CAPD tem vantagem sobre as outras técnicas quanto a determinação do parâmetro η . Por outro lado, o valor absoluto da componente máxima do tensor GCE, V_{zz} , parece não ser muito sensível a estas pequenas modificações nos deslocamentos iônicos quando estes não acarretam uma mudança de simetria do cristal. No entanto, os resultados experimentais no $CdHfO_3$ mostram que quando ocorre uma mudança de simetria o valor de V_{zz} muda muito.

O quadro apresentado neste resumo é suportado por outras medidas como, por exemplo, os resultados para o $CdTiO_3$ do Capítulo IV, os resultados experimentais do $PbHfO_3$ (SC-72) e alguns resultados de EM (BH-65).

cristal.

Vê-se na figura V-24 que a curva teórica acompanha bastante bem o andamento dos dados experimentais para temperaturas bem abaixo da primeira transição de fase. Quando a temperatura aproxima-se da transição a 878K a curva teórica afasta-se dos pontos experimentais.

Este resultado sugere um argumento que pode vir a ser importante no desenvolvimento futuro da utilização da técnica de CAPD para o estudo de transições de fase ferroelétricas: ajustar os dados experimentais com a expressão III-14 na região de temperaturas mais baixas, longe da primeira transição de fase a 878 K, implica em determinar o parâmetro b e, portanto, escolher um conjunto de frequências de vibração da rede que governam a dependência de ω_Q com a temperatura. O conceito do modo macio afirma que quando a temperatura se aproxima da transição de fase um ou mais modos de vibração são "descongelados". Então, se uma ou mais das frequências destes modos "descongelados" influi significativamente na interação quadrupolar, é de se esperar que o comportamento de ω_Q com a temperatura afaste-se da tendência manifestada pela curva teórica pois novas frequências devem ser incluídas na somatória $\sum_i \frac{A_i}{v_i}$. Infelizmente, é preciso limitar-se a uma formulação qualitativa deste argumento pois o espectro de vibrações do CdHfO_3 não é conhecido. No entanto, esta informação pode ser obtida por espectroscopia Raman e o modelo poderá ser submetido a um teste quantitativo.

A relação

$$\omega_Q = \omega_0 (1 - \alpha T^{3/2})$$

também é ajustada com os dados experimentais do CdHfO_3 . O resul

tado é mostrado na figura III-15, junto com outras perovskitas, onde se vê que esta dependência com $T^{3/2}$ também é obedecida pelo CdHfO_3 para temperaturas bem abaixo da transição de fase.

V.5 Sumário

Neste capítulo foram apresentados os resultados das medidas de V_{zz} e η ao redor das temperaturas críticas da perovskita antiferroelétrica CdHfO_3 . Verificou-se que estas grandezas são sensíveis às modificações da distribuição de cargas elétricas no cristal quando este sofre transições de fase ferroelétricas, porém, V_{zz} e η variam de modo diferente conforme a natureza da transição. Assim, a transição a 878 K que não corresponde a uma mudança de simetria do cristal acarretou uma variação bem definida em η e uma variação suave em V_{zz} . Já a transição a 993 K da fase ortorômbica II para a romboédrica provocou um decréscimo abrupto em V_{zz} e η .

Estes resultados foram analisados, inicialmente, por métodos de soma na rede de íons e verificou-se que o valor de V_{zz} e sua variação com a temperatura não podem ser reproduzidos por este modelo simplificado, ao passo que o parâmetro de assimetria η e sua dependência com a temperatura são razoavelmente bem reproduzidos.

Finalmente, analisou-se a variação de V_{zz} com a temperatura usando a teoria da influência das vibrações de rede sobre a interação quadrupolar discutida no Capítulo III. Esta análise indica que a dependência de V_{zz} com a temperatura é fortemente determinado pelas vibrações de rede. O conceito de "fonon macio" foi invocado para explicar as anomalias da curva $V_{zz} \times T$ próximo as transições de fase.

T (°K)	ω_1 (MHz)	η	δ (%)	V_{zz} (10^{17} V/cm ²)	ω_0 (MHz)
77	72,3 ± 0,62	0,35 ± 0,02	3,0 ± 0,5	7,11 ± 0,06	63,73 ± 0,65
178	68,5 ± 0,53	0,33 ± 0,02	3,0 ± 0,5	6,94 ± 0,06	62,25 ± 0,57
283	66,5 ± 0,50	0,32 ± 0,02	4,0 ± 0,6	6,56 ± 0,06	59,73 ± 0,53
293	65,0 ± 0,50	0,33 ± 0,02	4,0 ± 0,6	6,41 ± 0,06	58,36 ± 0,53
576	58,0 ± 0,62	0,35 ± 0,03	5,0 ± 0,5	5,70 ± 0,06	51,89 ± 0,64
803	52,9 ± 0,64	0,43 ± 0,03	6,0 ± 0,6	4,88 ± 0,06	44,43 ± 0,67
843	49,7 ± 0,60	0,47 ± 0,04	8,0 ± 0,7	4,56 ± 0,05	41,51 ± 0,61
873	50,2 ± 0,61	0,53 ± 0,04	8,2 ± 0,6	4,34 ± 0,05	39,51 ± 0,63
893	49,0 ± 0,71	0,53 ± 0,04	9,0 ± 0,7	4,22 ± 0,06	38,42 ± 0,75
923	45,6 ± 0,68	0,48 ± 0,04	10,0 ± 0,7	4,07 ± 0,05	37,05 ± 0,70
963	40,6 ± 0,65	0,30 ± 0,05	10,2 ± 0,9	4,03 ± 0,04	37,20 ± 0,67
978	25,0 ± 0,73	0,29 ± 0,05	11,0 ± 1,0	2,54 ± 0,04	23,12 ± 0,76
993	9,6 ± 0,91	0,11 ± 0,06	15,0 ± 1,2	1,04 ± 0,03	9,46 ± 0,95
1013	9,5 ± 0,91	0,11 ± 0,06	15,0 ± 1,4	1,01 ± 0,03	9,19 ± 0,93
1023	9,3 ± 0,94	0,10 ± 0,06	16,0 ± 1,3	1,01 ± 0,03	9,19 ± 0,97
1033	9,2 ± 0,92	0,09 ± 0,06	17,0 ± 1,3	1,01 ± 0,03	8,19 ± 0,94

LEGENDAS

Figura V-1 Difratoograma de Raios-X para o CdHfO_3 .

Figuras V-2 a V-15 Coeficientes $A_{22}(t)$ para o CdHfO_3 .

Figuras V-16 a V-19 Valores experimentais de w_Q , V_{zz} , η e δ , respectivamente, em função da temperatura.

Figura V-20 Coeficiente $A_{22}(t)$ para o CdHfO_3 a temperatura ambiente (sítio do Cd^{111}).

Figura V-21 Posições iônicas no CdHfO_3 com o grupo espacial $P_{cmn}(2)$.

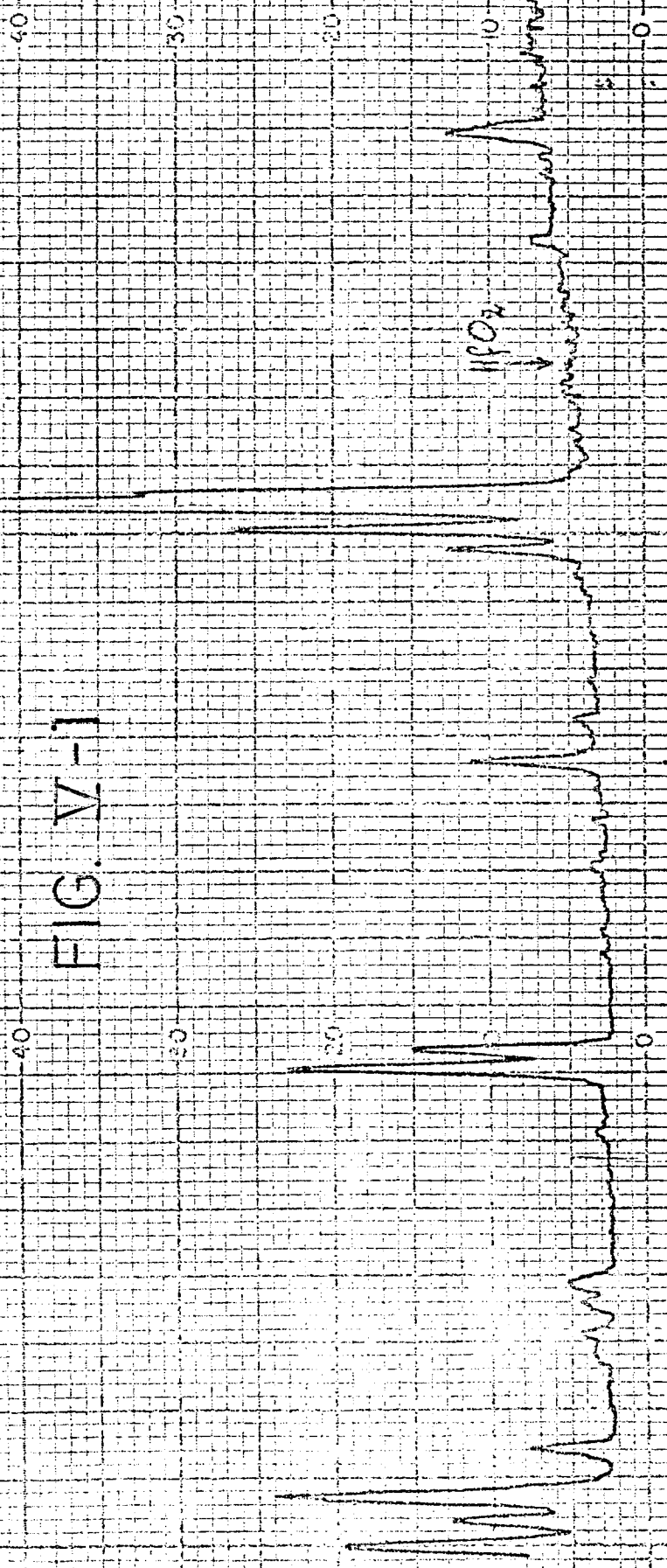
Figuras V-22 e V-23 Valores de V_{zz} e η em função da temperatura para o CdHfO_3 calculados num modelo de cargas pontuais.

Figura V-24 Ajuste de $w_Q \times T$ para o CdHfO_3 com a expressão III-12.

6/16/76 - Wp
C6H16O3

UFRGS		DIFRATORMA	
05 Método de Física		05 Física Experimental	
SUBSTANCIA:			
RADIAÇÃO:	C ⁶⁰	KV:	30
DETECTOR:	YSiO ₂	M.A.:	41.5
FEEDBACK:	2	ESCALA:	5/2.5
VEL.:	20 mm/min	SS:	2
		CR:	4.5
		DATA: 6/10/76	

FIG. V-1



20.5

25.5

6/16/76 - Wp
C6H16O3

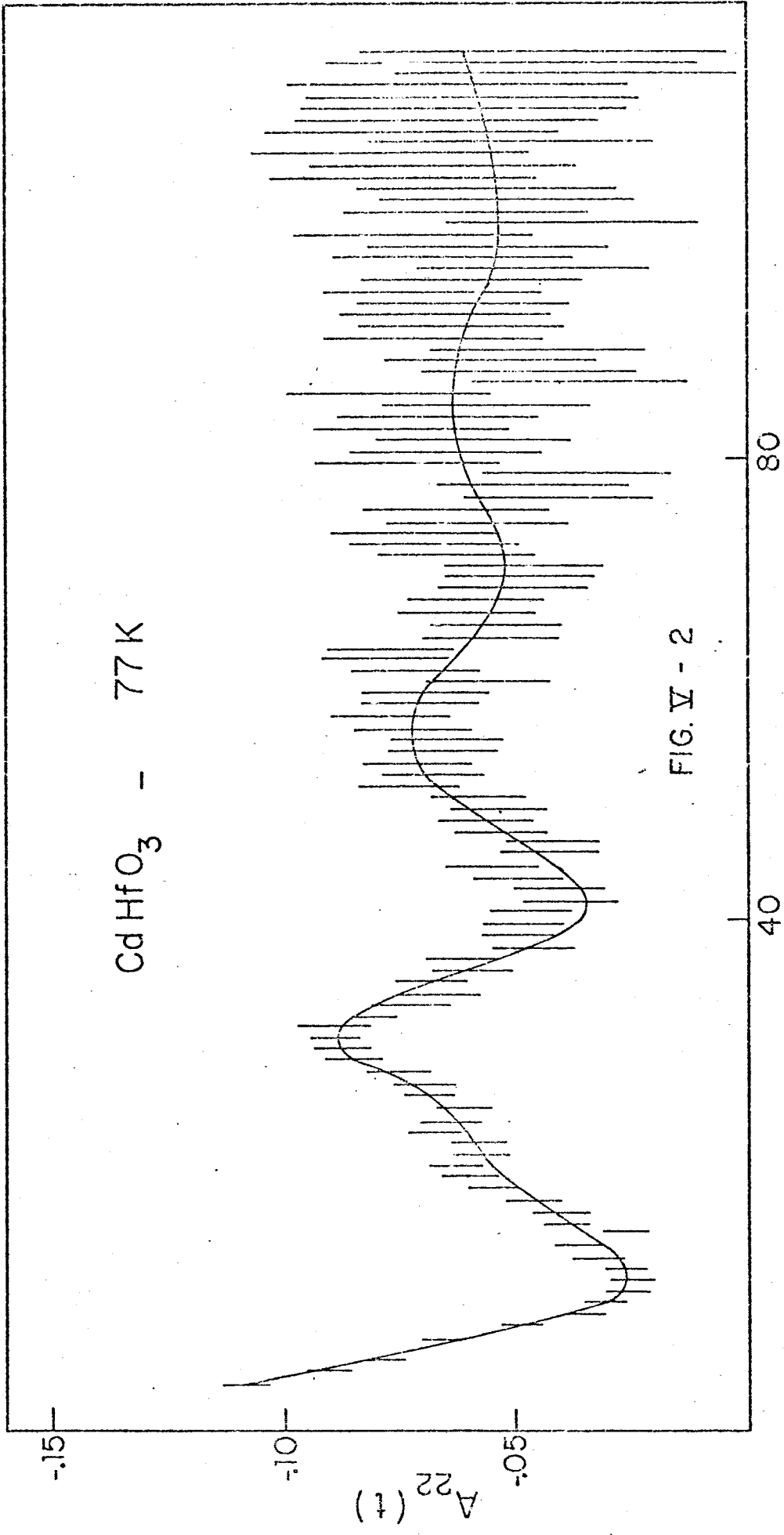


FIG. V - 2

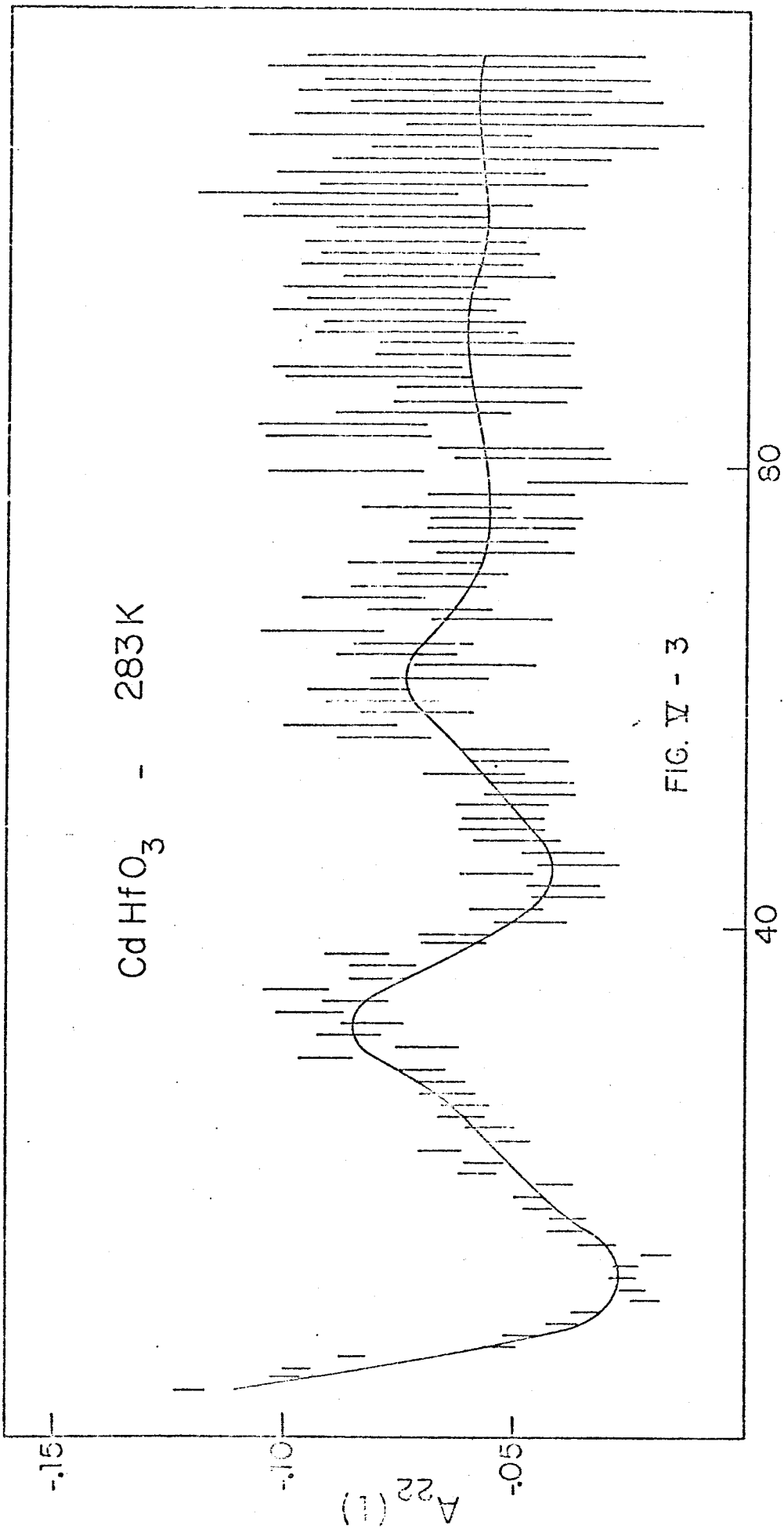
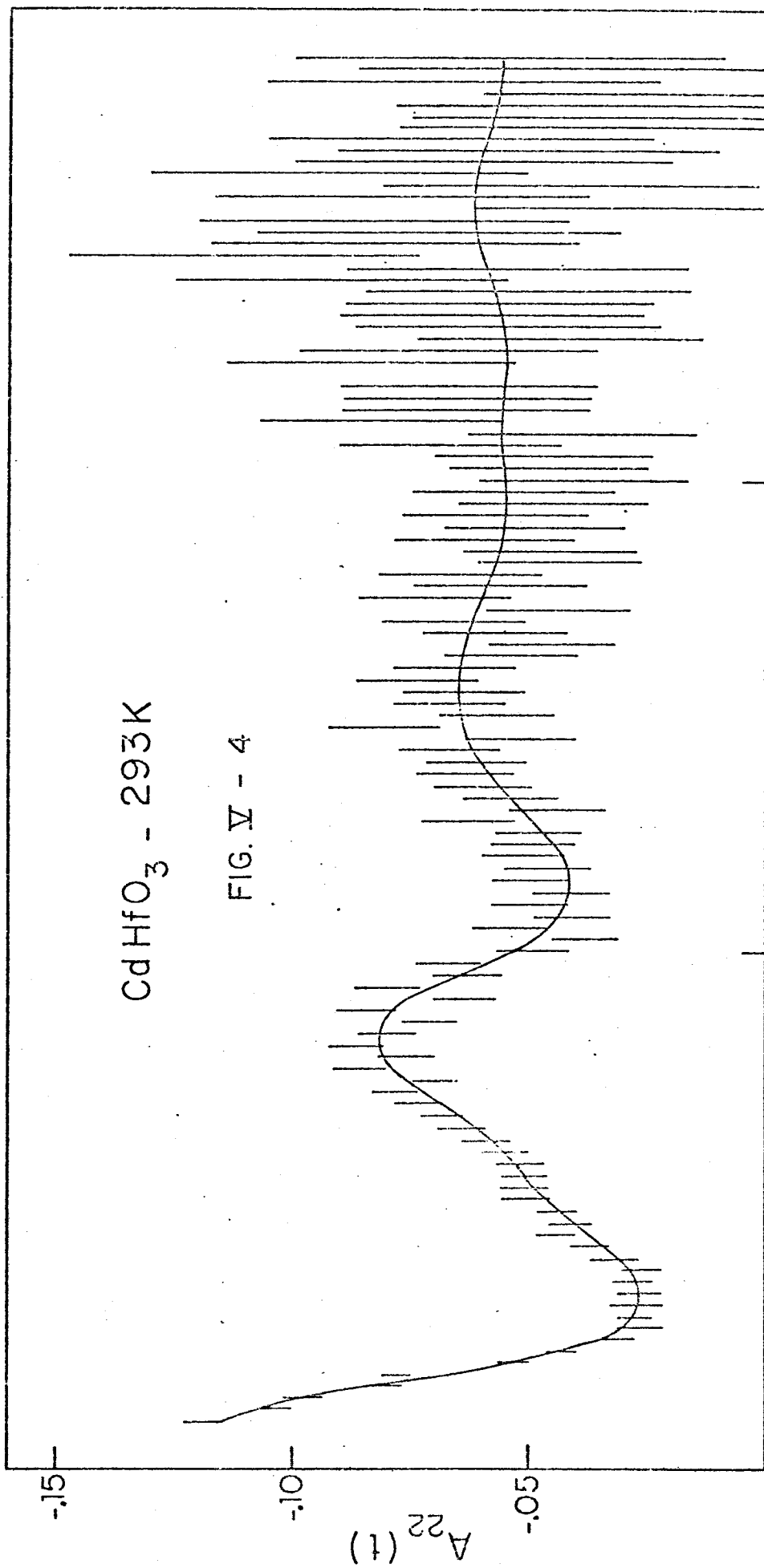
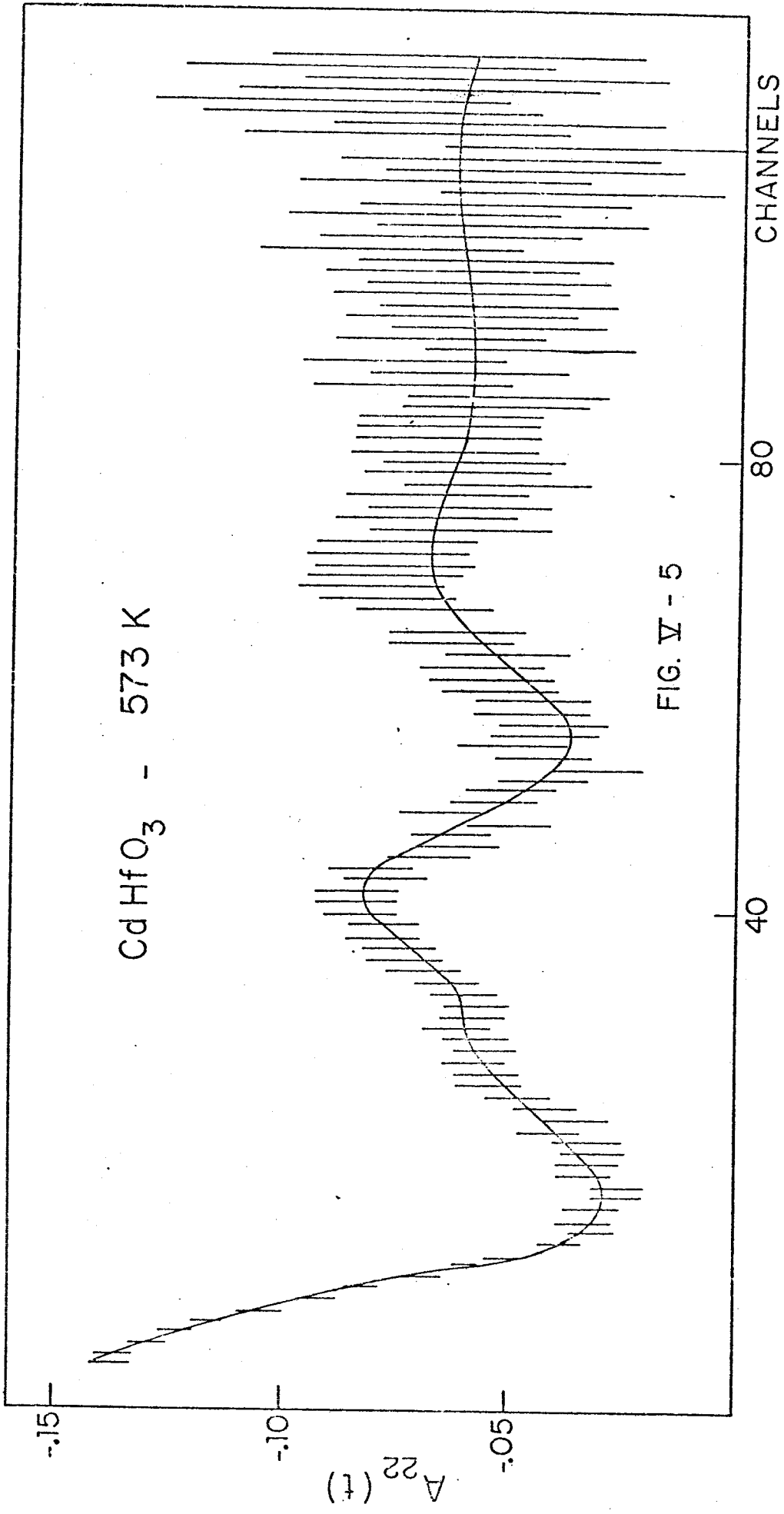
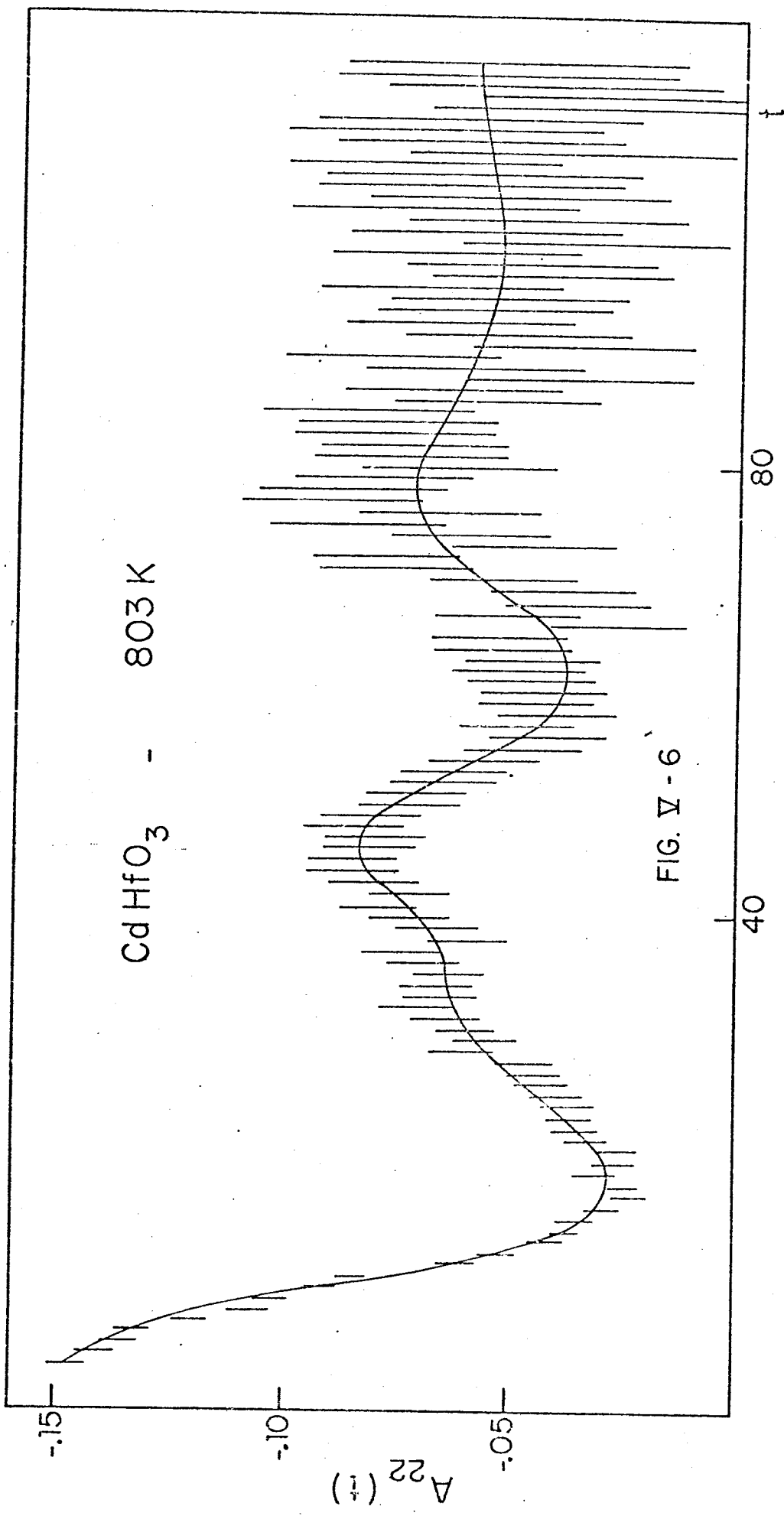


FIG. V - 3

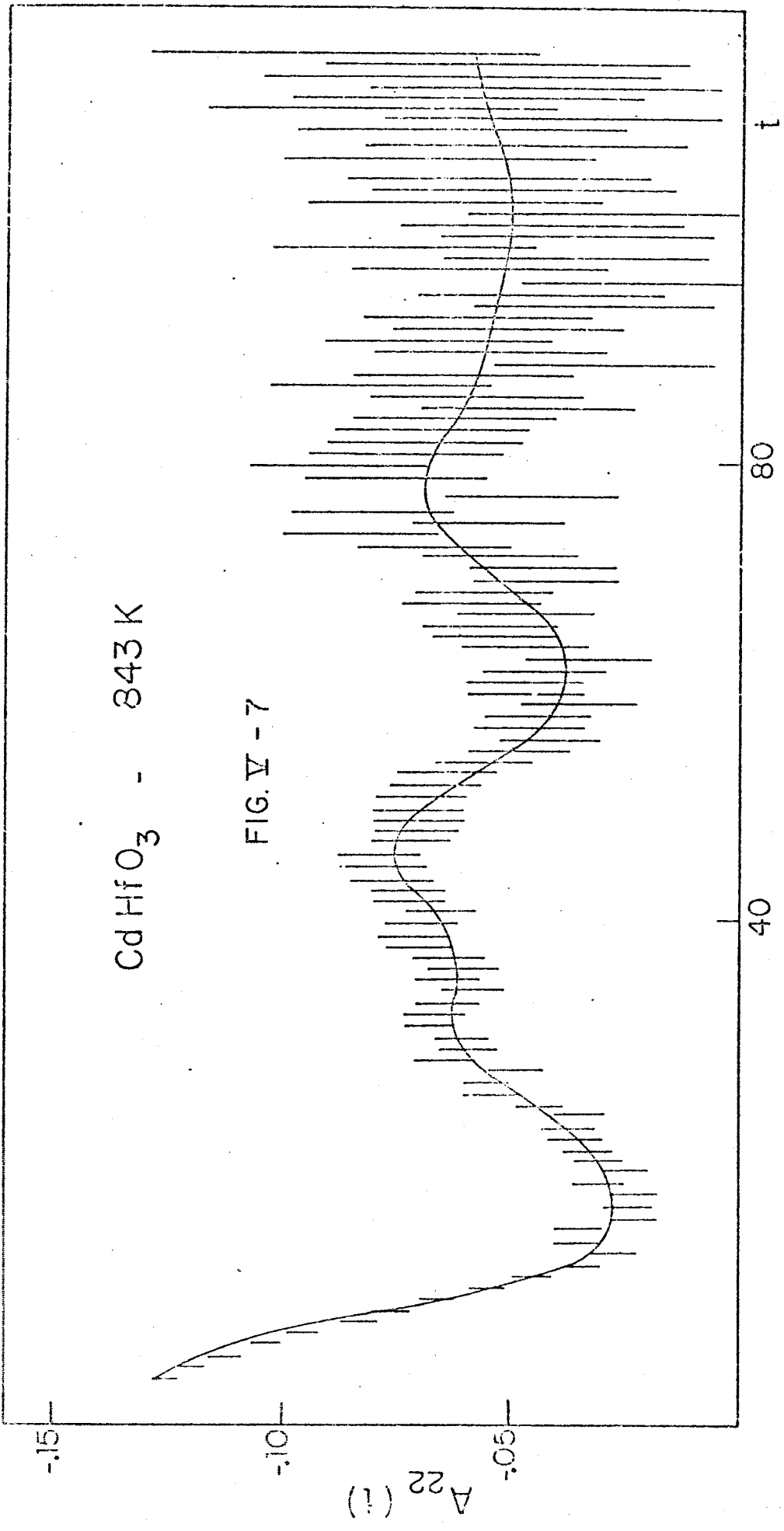


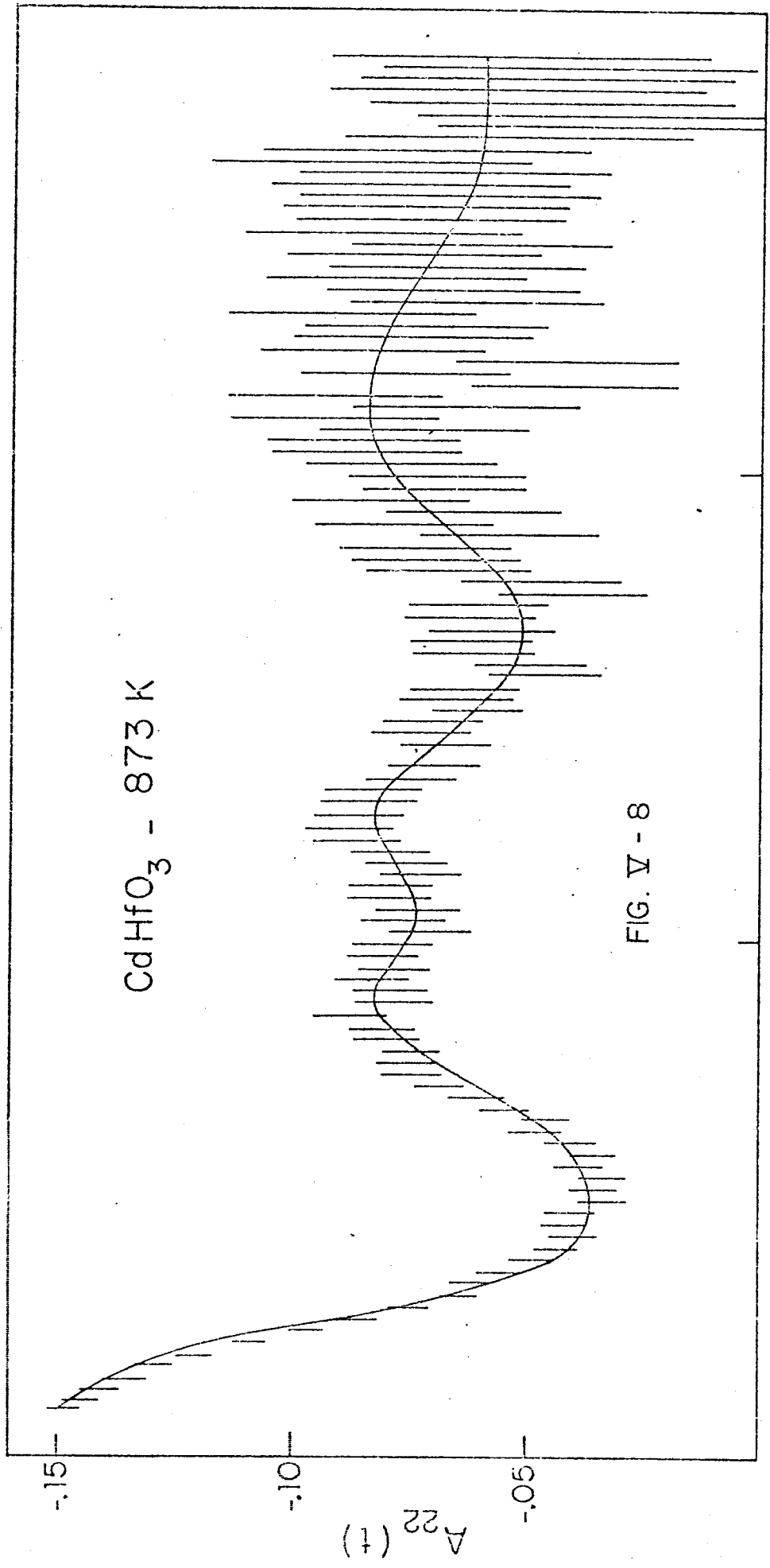




CdHfO₃ - 843 K

FIG. V - 7





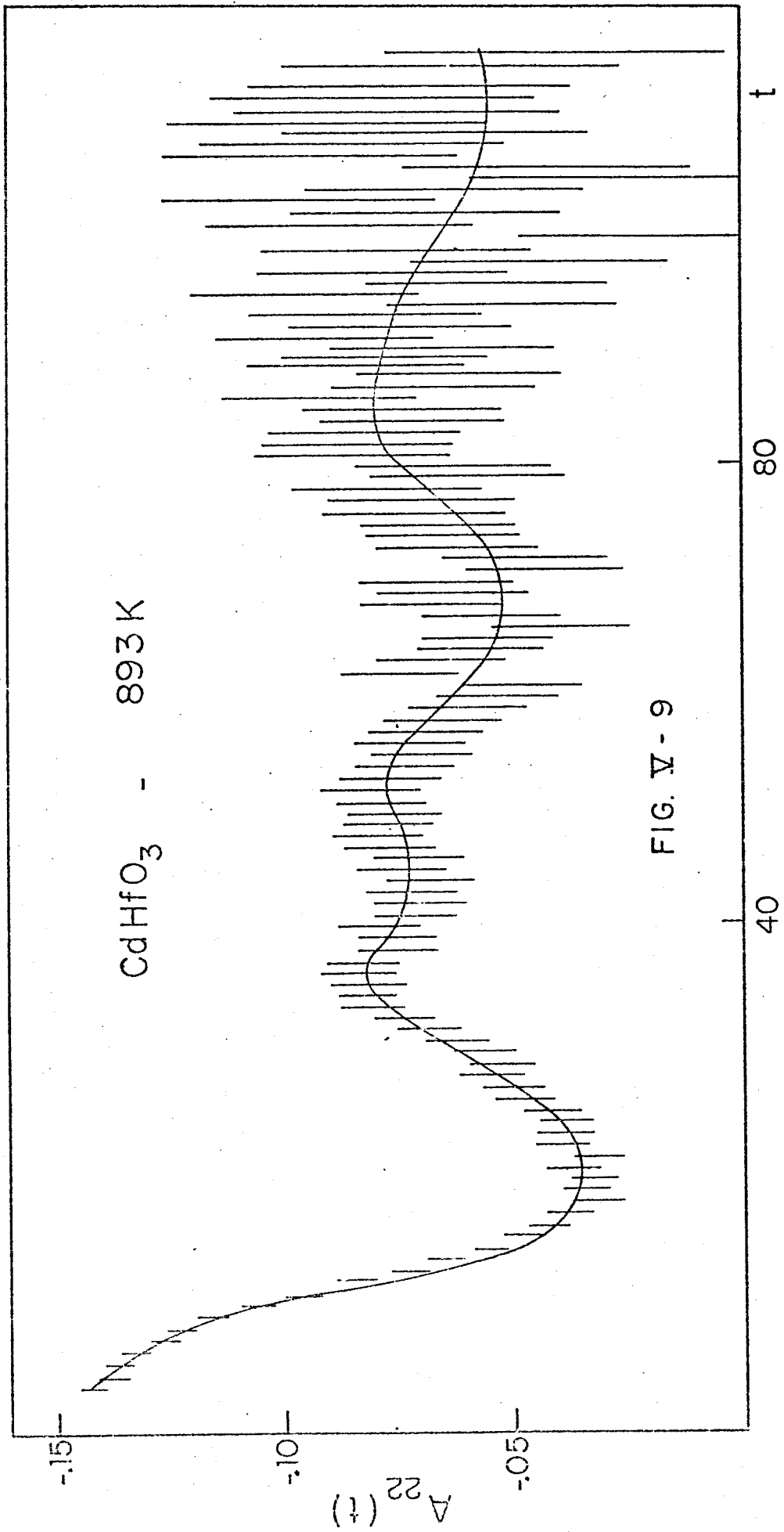


FIG. V - 9

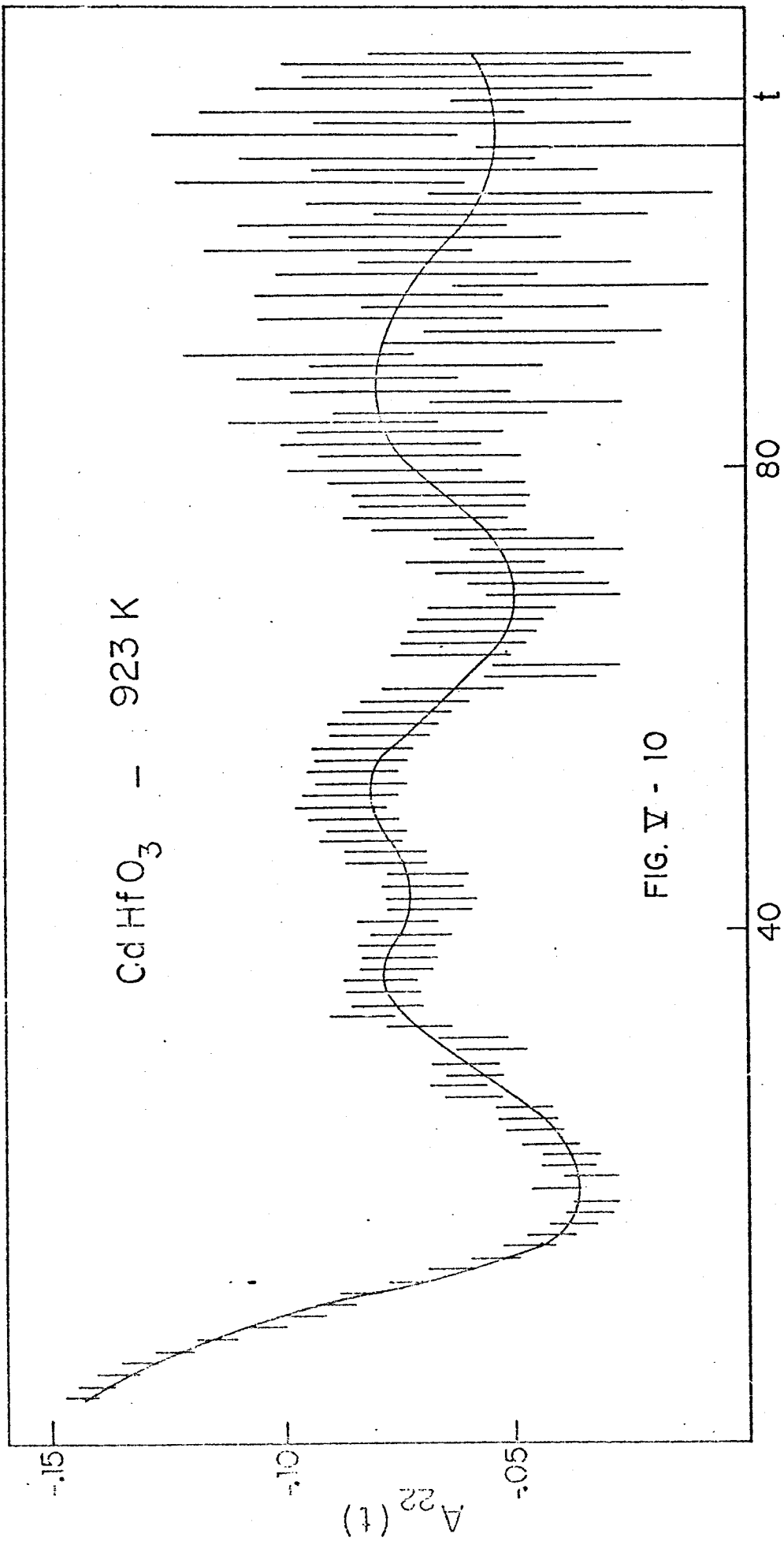
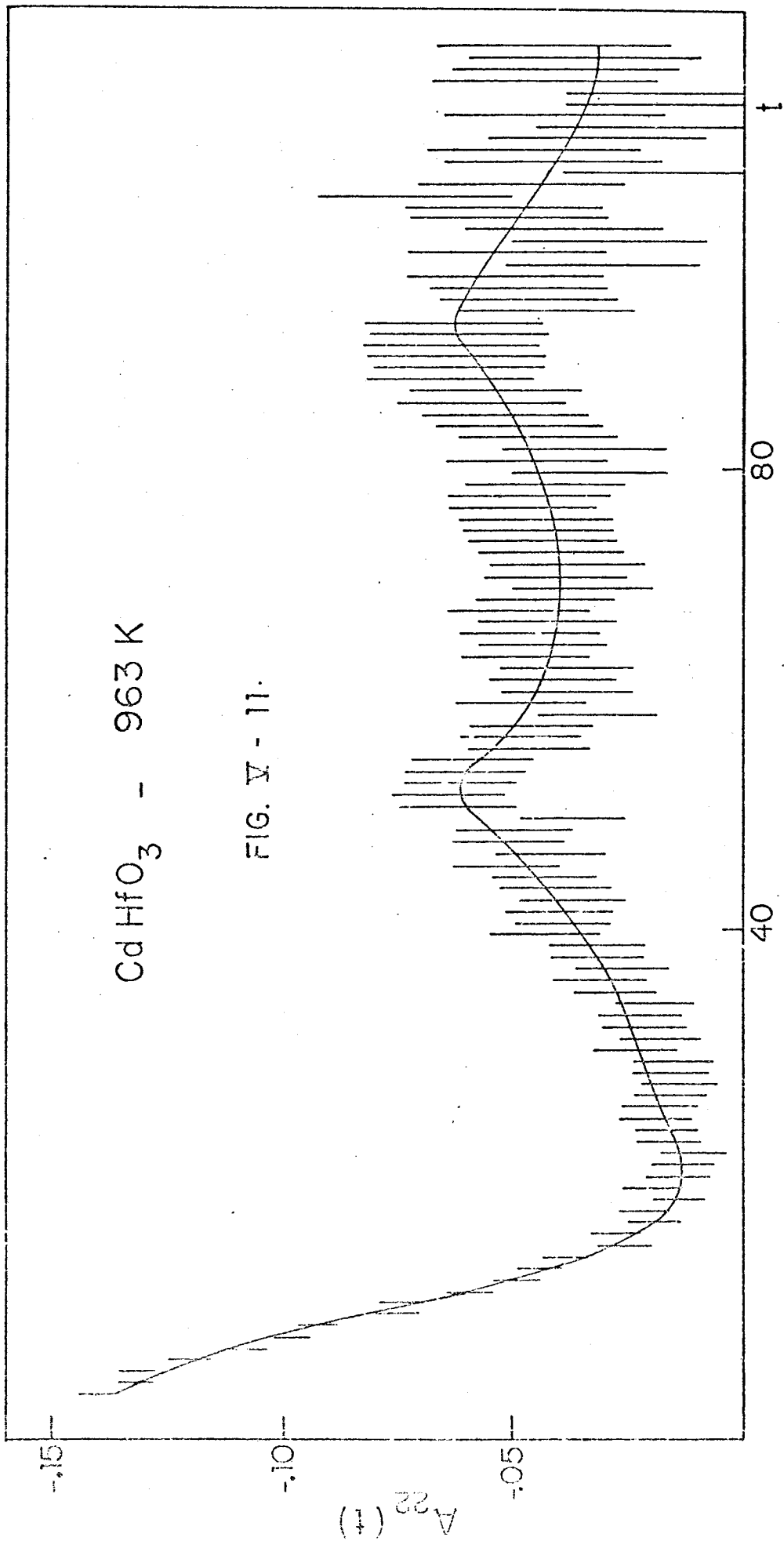


FIG. V - 10

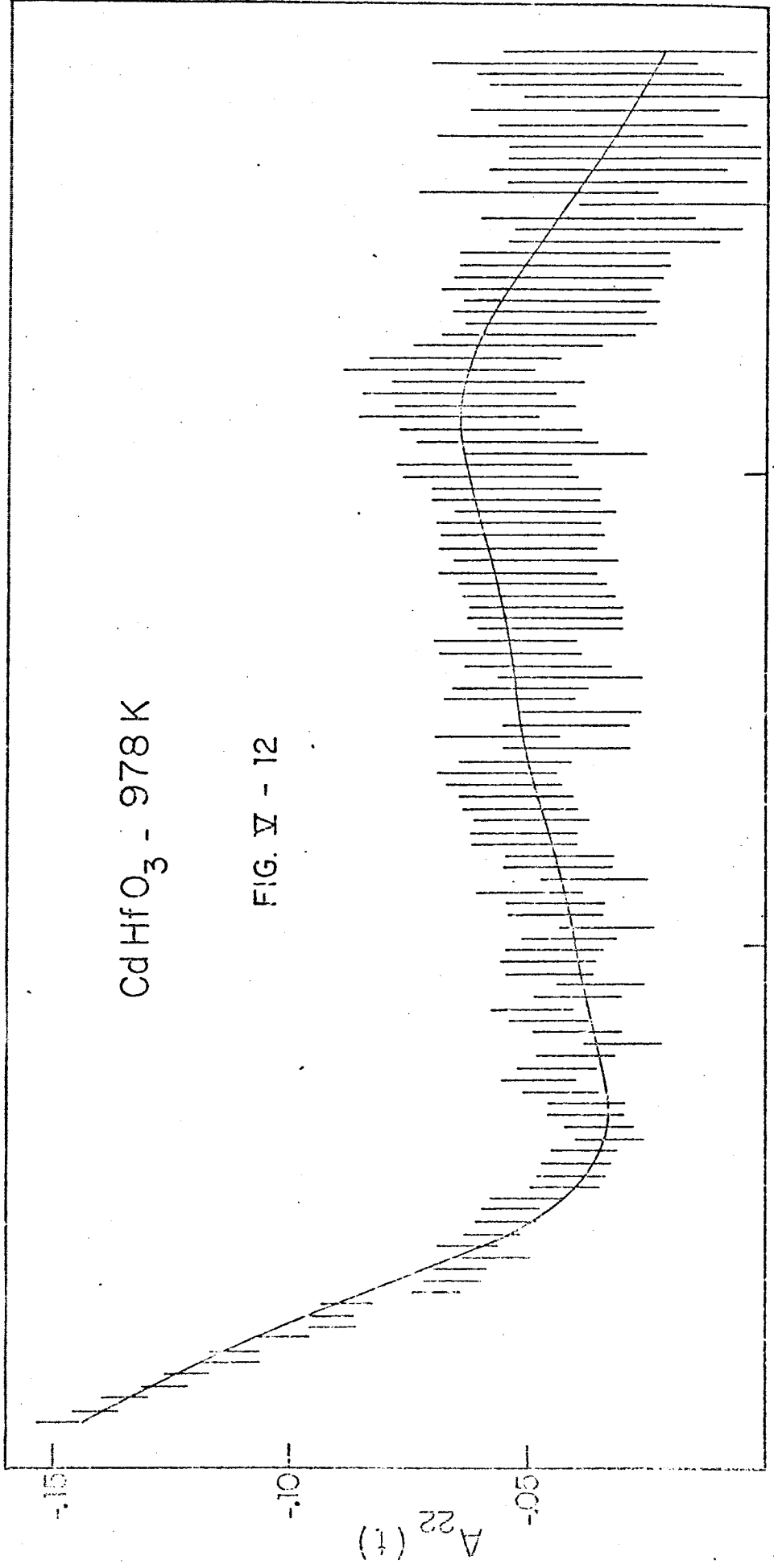
CdHfO_3 - 963 K

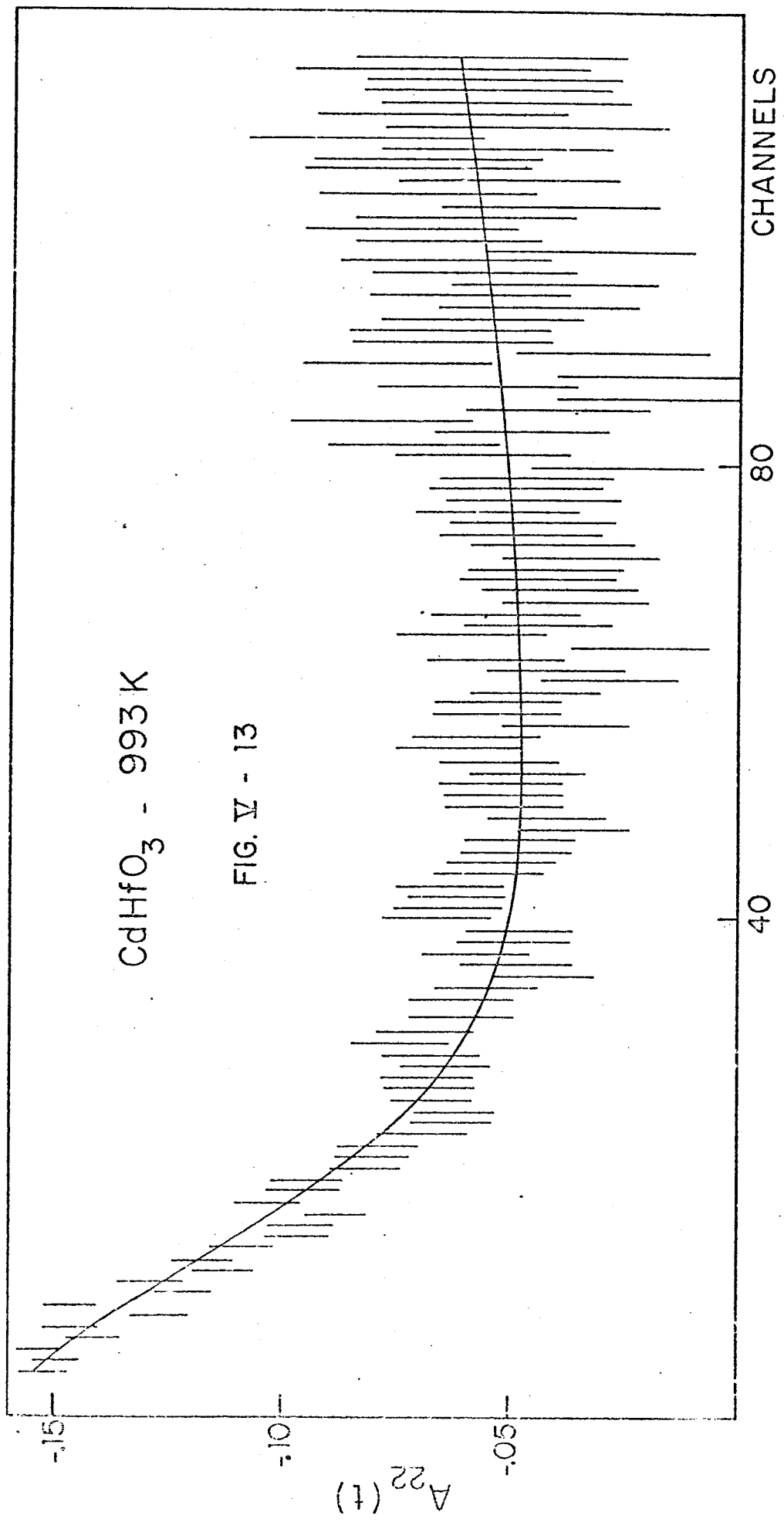
FIG. V - 11.

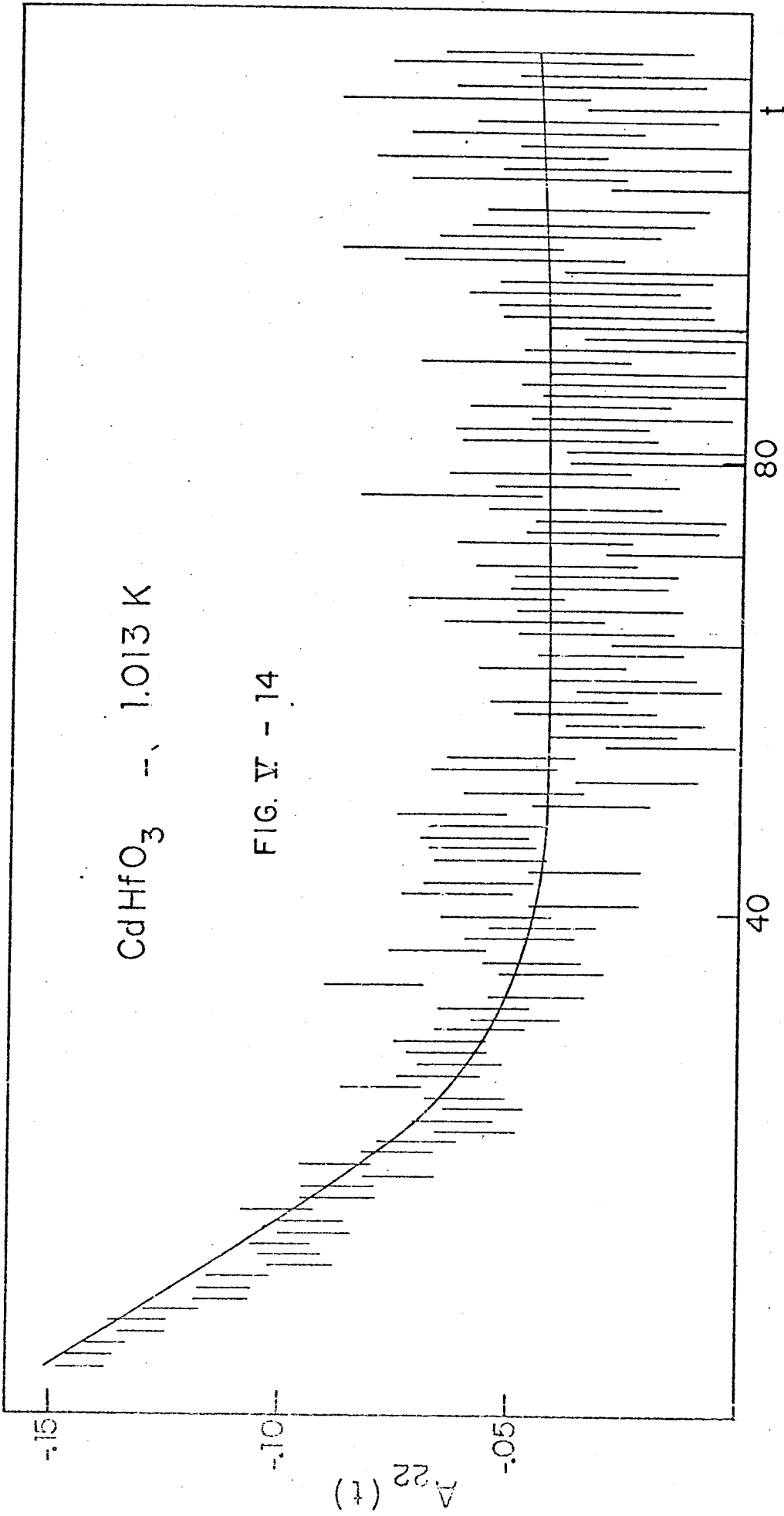


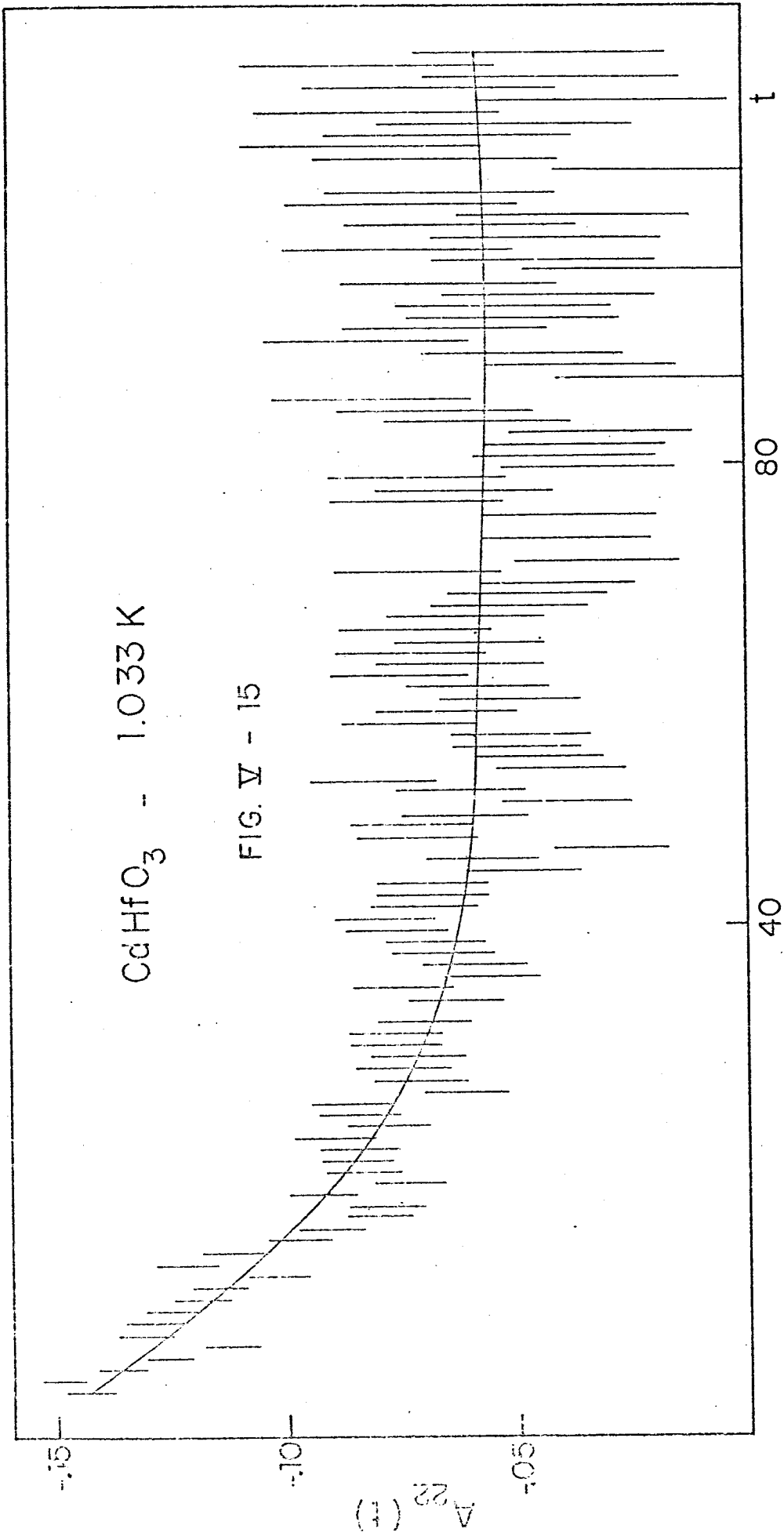
$\text{CdHfO}_3 - 978\text{K}$

FIG. V - 12









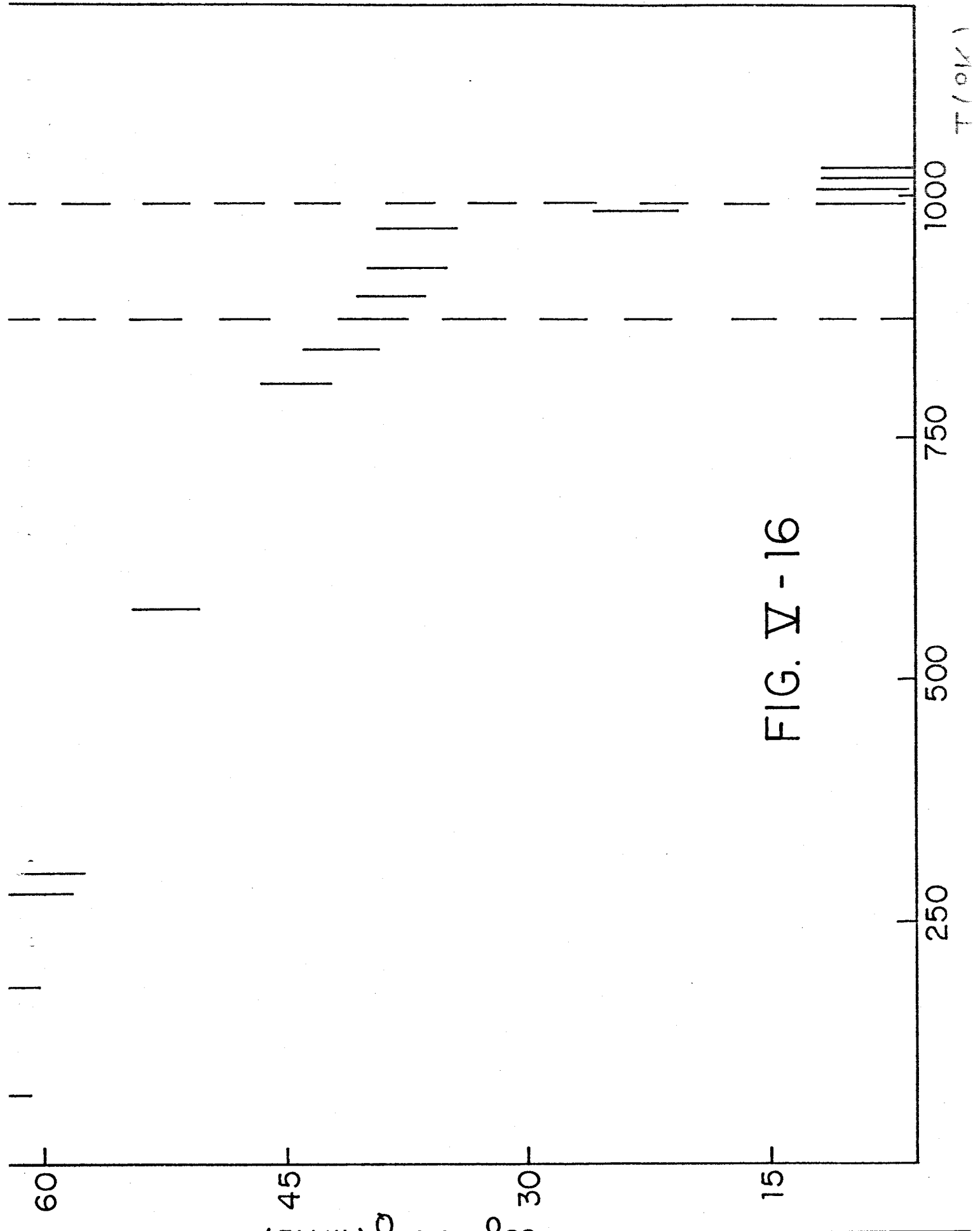
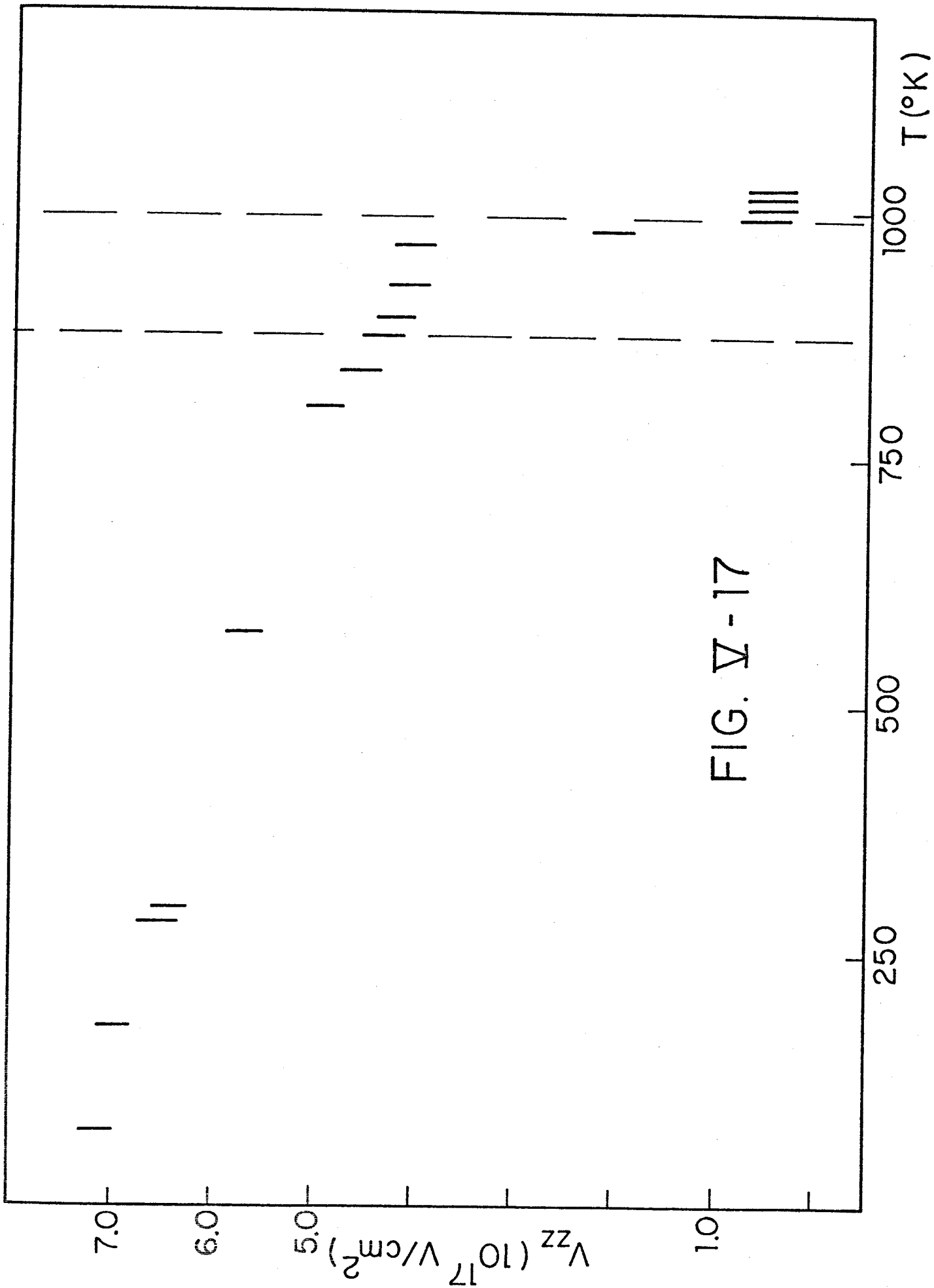


FIG. V - 16



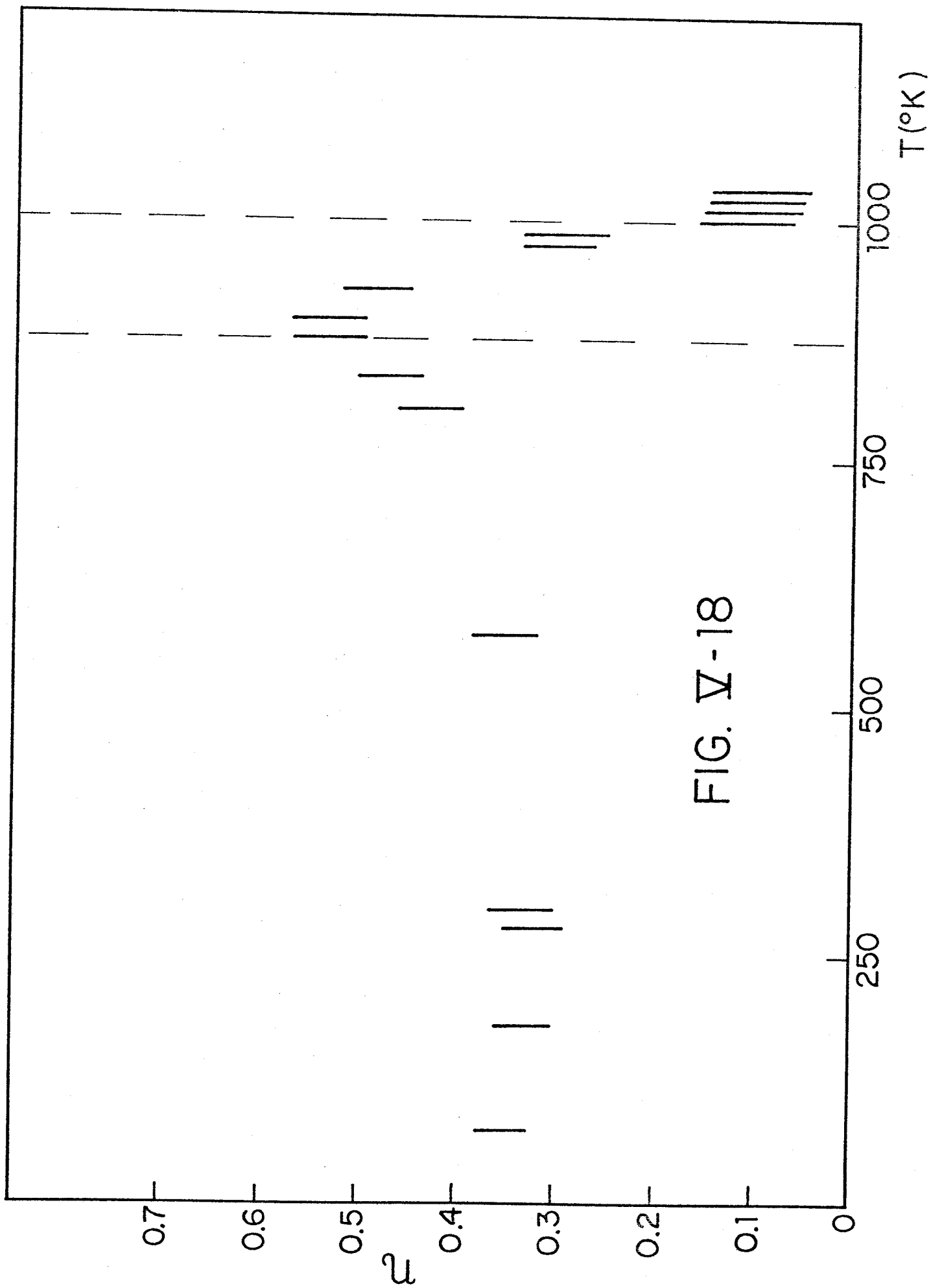
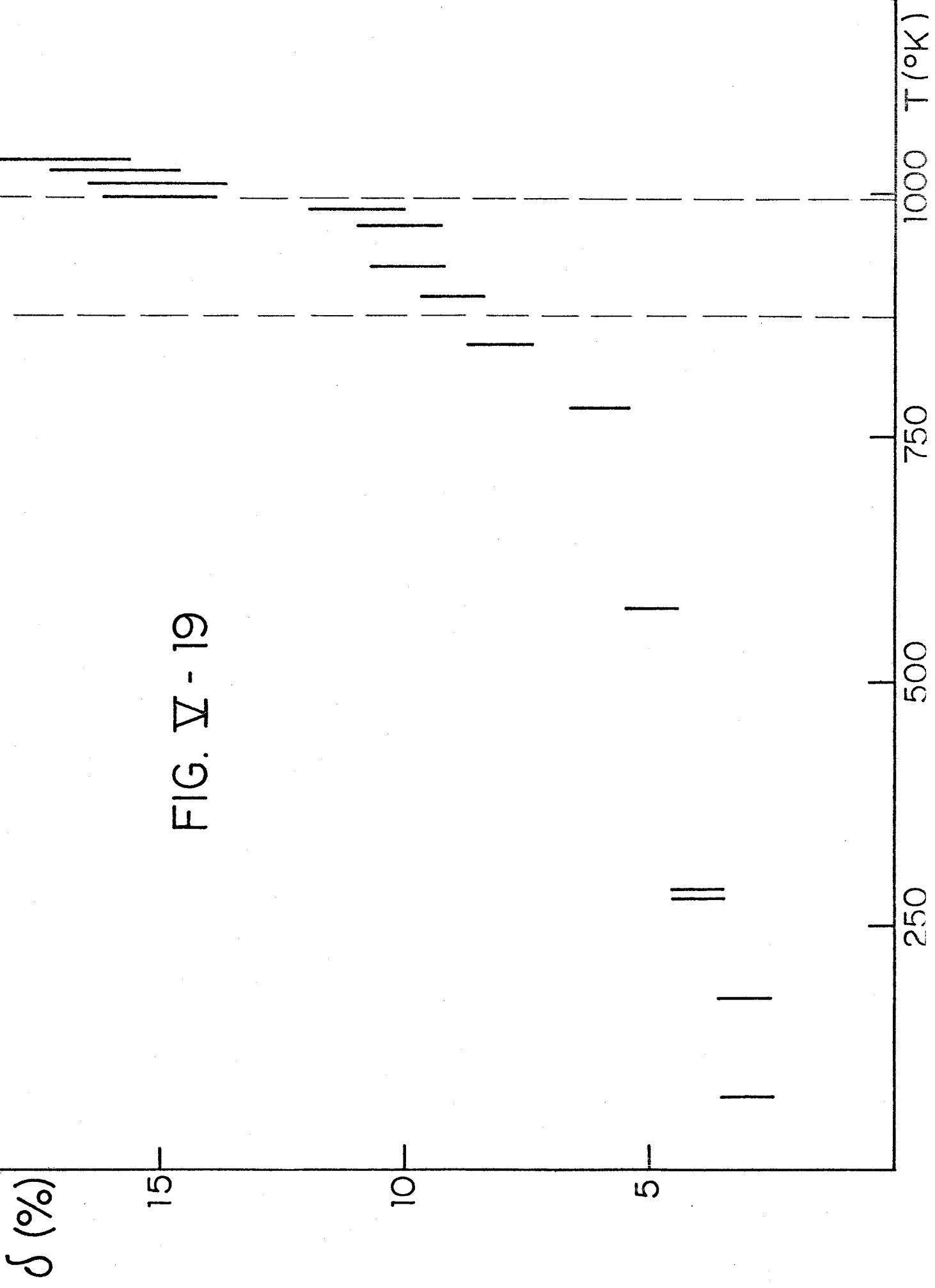


FIG. V-18

FIG. V - 19



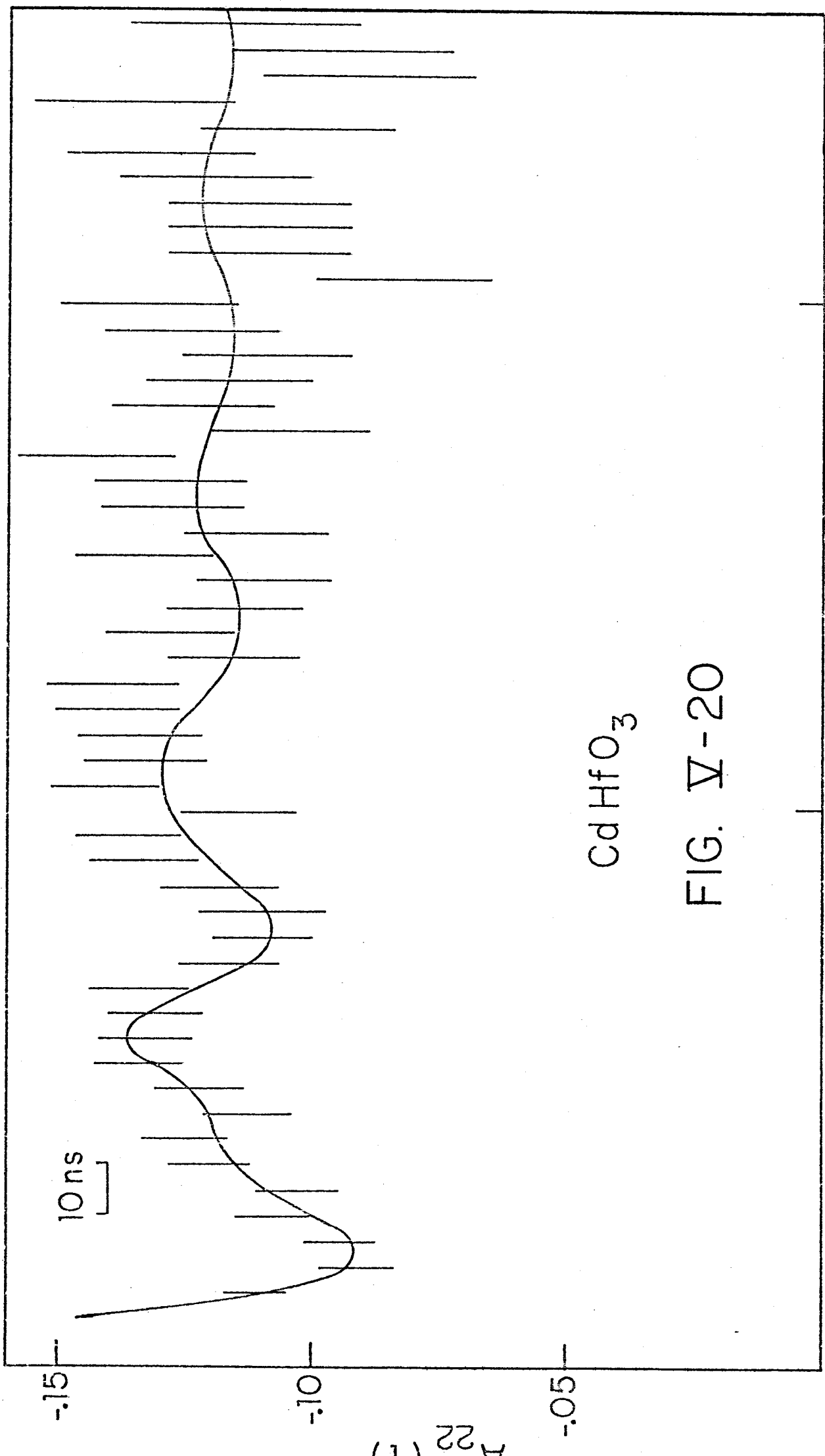


FIG. V-20

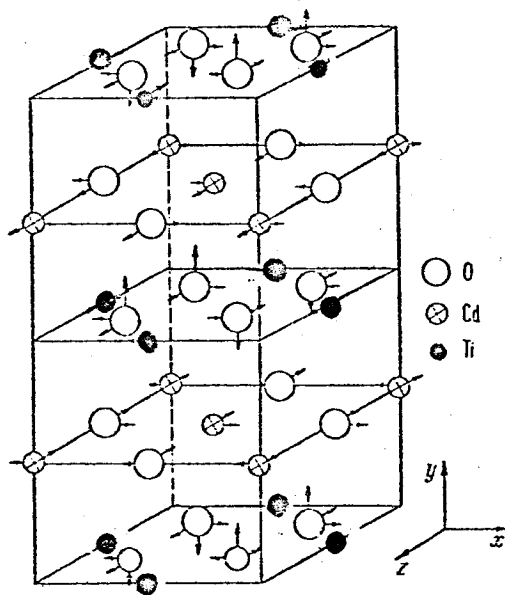


FIG. V-21

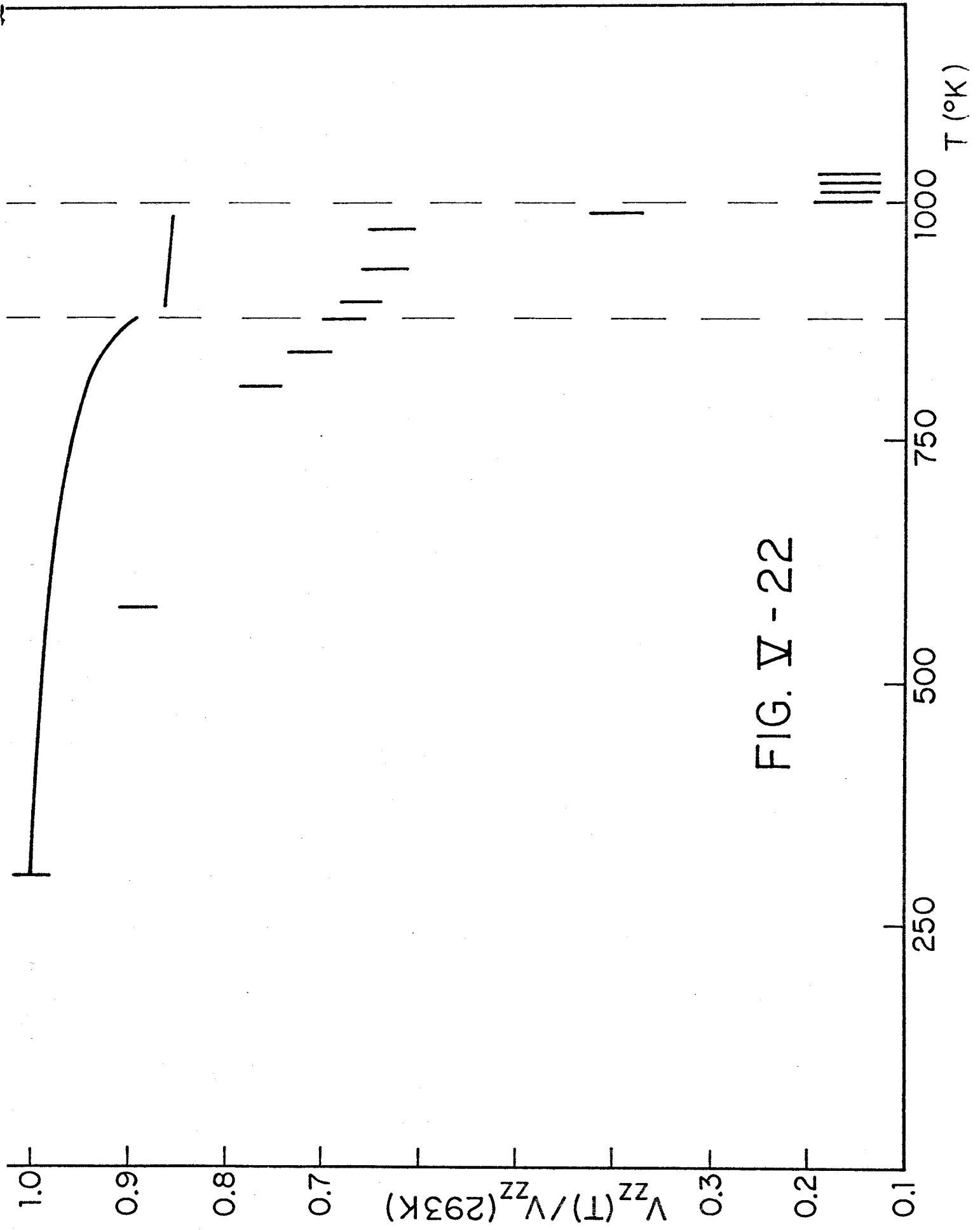


FIG. V - 22

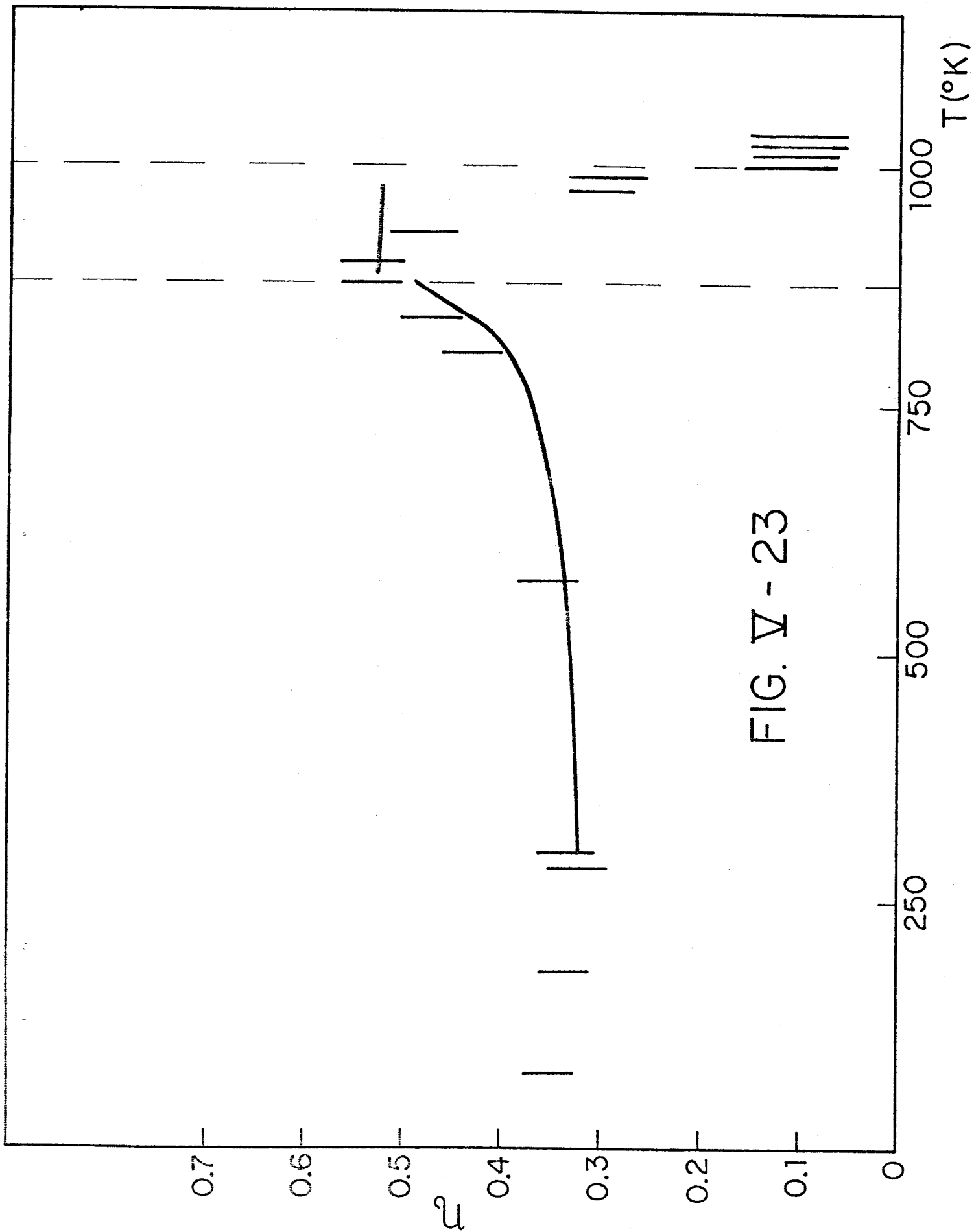


FIG. V - 23

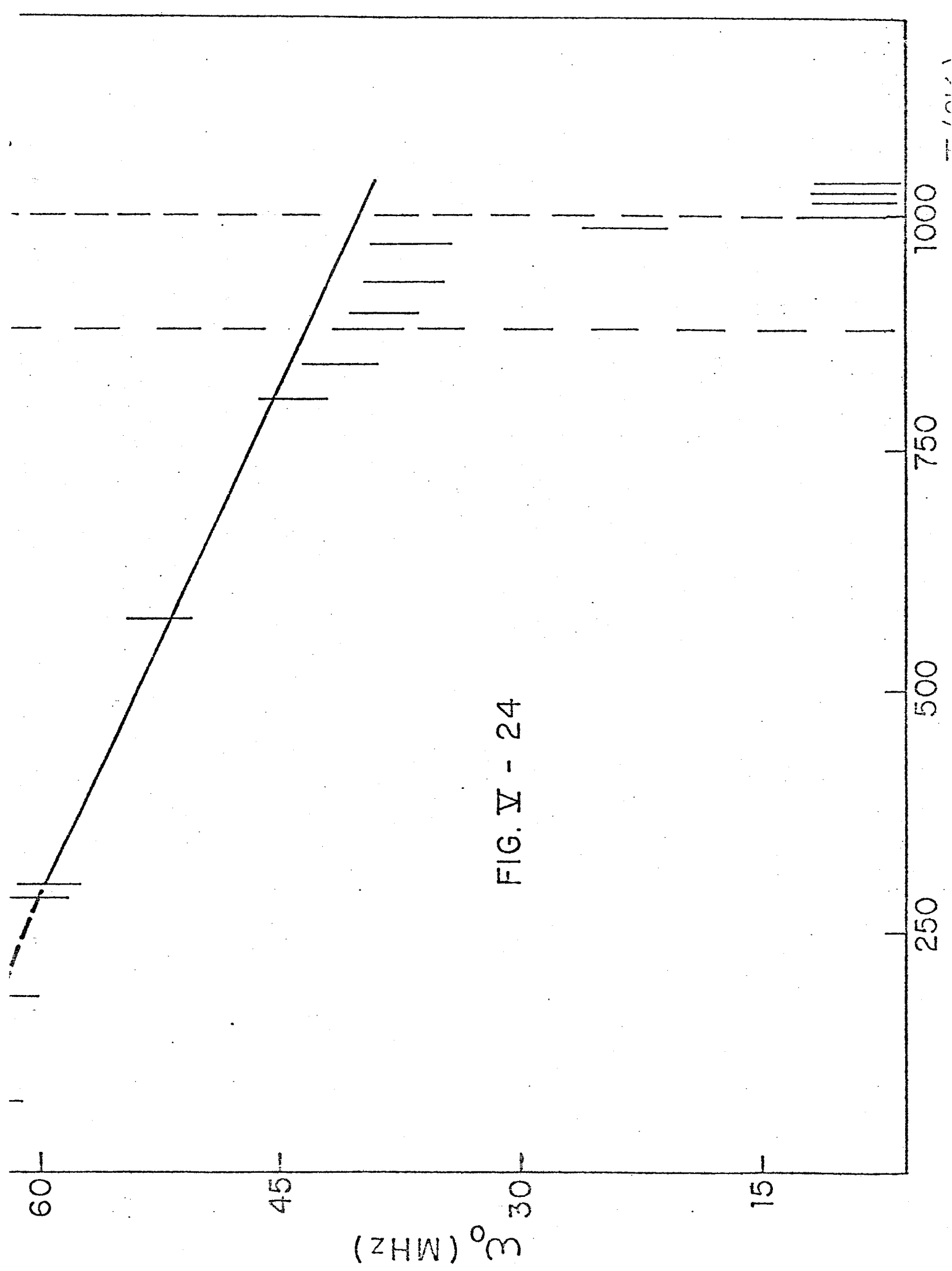


FIG. V - 24

CONCLUSÕES

O estudo experimental de interações de quadrupolo elétrico nuclear com a técnica da CAPD permitiu a determinação do GCE que atua em certos sítios de cristais com estrutura de perovskita, bem como sua dependência com a temperatura.

No CaHfO_3 , que é uma perovskita paraelétrica num largo intervalo de temperaturas, observou-se um decréscimo sistemático e contínuo de V_{zz} e η quando a temperatura cresce de 16 até 1000 K. Um cálculo da variação do GCE com a temperatura que considera somente a dilatação térmica da rede não conseguiu reproduzir a variação observada, donde se conclui que efeitos dinâmicos devem ser levados em conta na interpretação dos resultados experimentais. Efeitos dinâmicos foram então incluídos na análise mediante uma teoria da influência das vibrações térmicas da rede sobre o GCE que atua num determinado sítio desta rede. Embora não tenha sido possível fazer uma análise completa do problema porque não se conhece o espectro de vibrações do CaHfO_3 , a expressão fornecida pela teoria para $w_Q(T)$ ajustou muito bem os dados experimentais, permitindo concluir que este tipo de abordagem pode explicar a dependência do GCE com a temperatura em regiões onde não há transições de fase. Seria necessário, no entanto, conhecer o espectro de vibrações do cristal para uma comprovação definitiva.

Além disso, mostrou-se que a dependência do GCE com $T^{3/2}$ que foi observada em metais, também é obedecida em isolantes como o CaHfO_3 e outros. Esta dependência pode ser obtida da teoria da influência das vibrações térmicas da rede sobre o GCE desenvolvida no capítulo III.

Medidas de CAPD na perovskita ferroelétrica CdTiO_3 permitiram a determinação do GCE que atua no sítio do Cd em temperaturas acima e abaixo de 50 K que é um ponto crítico do cristal. As medidas a 16 e 77K mostraram que não ocorre uma variação considerável de V_{zz} e η entre estas temperaturas, levando à conclusão que a transição de fase a 50 K não é acompanhada por uma mudança de simetria do cristal. Este resultado constitui um reforço à proposição de Lyubimov e outros (LY-62) de que esta transição é de uma fase ferroelétrica para outra.

Os valores experimentais de V_{zz} e η a temperatura ambiente foram comparados com cálculos do GCE pelo método de soma na rede de cargas e dipolos pontuais. Verificou-se que os dois grupos espaciais propostos anteriormente (KA-57) para o CdTiO_3 conduzem a valores calculados de V_{zz} que são maiores do que o valor experimental, indicando a existência de uma contribuição covalente para V_{zz} com sinal oposto a contribuição da rede. Por outro lado, o valor calculado do parâmetro de assimetria η usando o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ é igual ao experimental, enquanto que o cálculo com o grupo espacial $\text{Pc}2_1n$ dá um valor de η que é o dobro do valor experimental. Como o parâmetro de assimetria do GCE é uma grandeza diretamente associada com a simetria do cristal, conclui-se que o grupo espacial $\text{Pcmn}(2)$ é capaz de reproduzir os resultados experimentais e, portanto, deve ser levado em conta na descrição do tipo de distorção ferroelétrica do CdTiO_3 .

Finalmente, a técnica da CAPD foi usada para investigar a variação do GCE que atua no sítio do Hf na perovskita ferroelétrica CdHfO_3 , ao redor das transições de fase. Os resultados experimentais mostraram que V_{zz} e η são sensíveis

as modificações da distribuição de cargas do cristal quando este sofre uma transição de fase. A 878K o CdHfO_3 sofre uma transição de fase ferroelétrica, porém a simetria de ponto do cristal se mantém. Verificou-se que V_{zz} variou suavemente ao redor desta temperatura enquanto que o parâmetro de assimetria η teve um crescimento bem definido, donde se pode concluir que η é uma grandeza mais adequada para caracterizar as mudanças na configuração de cargas (e, conseqüentemente, de dipolos elétricos) que ocorrem no cristal quando este sofre uma transição de fase ferroelétrica-ferroelétrica. Por outro lado, a mudança de simetria do CdHfO_3 que acompanha a transição de fase a 993K provocou um decréscimo abrupto de V_{zz} e η , indicando a passagem para uma fase de alta simetria que, provavelmente, é a fase paraelétrica.

Para analisar estes resultados usou-se, inicialmente, um cálculo da variação do GCE com a temperatura pelo método de soma na rede de cargas pontuais. O cálculo reproduziu bastante bem o crescimento do parâmetro de assimetria η na primeira transição a 878 K. A variação de V_{zz} , no entanto, não foi reproduzida por este modelo simplificado o que levou, novamente, a conclusão que efeitos dinâmicos contribuem significativamente para a variação da interação quadrupolar com a temperatura. Verificou-se, a seguir, que a expressão $w_Q(T)$ obtida no capítulo III com a teoria da influência das vibrações térmicas da rede sobre o GCE ajusta bem os dados experimentais para temperaturas abaixo da primeira transição de fase do CdHfO_3 . Quando a temperatura aproxima-se de 878K, a curva teórica afasta-se dos pontos experimentais. Para explicar esta discrepância, invocou-se o conceito de fonon macio.

Conclui-se, então, que o comportamento do GCE

que atua no sítio do Hf no CdHfO_3 ao redor das temperaturas críticas mostra aspectos novos e relevantes das transições de fase ferroelétricas do cristal. A explicação deste comportamento permanece ainda como um problema em aberto.

As medidas apresentadas e discutidas neste trabalho mostram conclusivamente a importância de uma técnica microscópica como a CAPD no estudo das propriedades de compostos ferroelétricos. Algumas experiências constituem uma extensão natural do trabalho e deverão ser feitas a seguir.

Um trabalho já em andamento é a medida da CAPD em função da temperatura no sítio do Ti em CdTiO_3 , usando o núcleo de prova radioativo Hf^{181} como impureza substitucional ao Ti. Estas medidas servirão para testar as afirmações feitas acima (baseadas em medidas no sítio do Cd) sobre a transição de fase a 50K no CdTiO_3 , bem como para buscar novas transições a temperaturas mais altas.

Outro trabalho já em andamento é a medida do GCE em função da temperatura no SrTiO_3 . Pretende-se medir no sítio do Sr por EM (núcleo de prova Sn^{119}) e no sítio do Ti por CAPD (Hf^{181}), tendo como objetivo relacionar o GCE com a polarização de sub-rede num antiferroelétrico.

As perovskitas ferroelétricas AgTaO_3 e AgNbO_3 também deverão ser estudadas por CAPD no sítio da Ag e por EM nos sítios do Ta e Nb. Estes compostos foram pouco estudados até agora e, certamente, medidas de GCE ao redor das temperaturas críticas representam informações de grande interesse.

Como foi salientado no capítulo III, medidas do espectro de vibrações de perovskitas por espectroscopia

Raman ou espalhamento de neutrons seriam de grande utilidade para investigar mais a fundo a dependência do GCE com a temperatura. Neste sentido muito contribuirão, também, medidas de CAPD em função da pressão a várias temperaturas, pois elas permitirão determinar a variação dos parâmetros b e c , introduzidos no capítulo III, com o volume do cristal. Espalhamento Raman e medidas em função da pressão podem ser realizadas no IFUFRGS e espalhamento de neutrons pode ser feito no IEA-SP.

BIBLIOGRAFIA

- (AL-53) Alder K., Albers-Schönberg H., Heer E., Novey T.B.,
Helv. Phys. Acta 26, 761 (1953)
- (AN-72) Andrade P. da Rocha, Forker M., Rogers J.D. e Kunzler
J., Phys. Rev. B6, 2560 (1972)
- (AV-69) Averyanova L.N., Belyaev I.N., Goltsov Yu. I., Spinko
R.I. e Prokopalo O.I., Sov. Phys. Sol. State 10, 2698
(1969)
- (BA-51) Bayer H., Z. Phys. 130, 227 (1951)
- (BA-75) Baisa D.F., Barabash A.I. e Frolov A., Bull. Acad.
Scien. USSR 39, 33 (1975)
- (BA-77a) Baumvol I.J.R., Vasquez A., Martinez J. e Zawislak F.
C., Phys. Stat. Sol. B79, K65 (1977)
- (BA-77b) Baumvol I.J.R., Zawislak F.C., Saxena R.N. e Jahnel
Lucia, Conference Book of Abstracts, IV International
Conference on Hyperfine Interactions, Madison, NJ (1977), 138
- (BA-77c) Idem, Pg. 139.
- (BA-77d) Baumvol I.J.R., Zawislak F.C., Saxena R.N. e Jahnel
Lucia, aceito para publicação em The Journal Of Physics
And Chemistry of Solids.
- (BA-77e) Baumvol I.J.R., Behar M., Sicardi J.R.I., Livi R.P.,
Zawislak F.C., a ser publicado em Physical Review B.
- (BA-77f) Baumvol I.J.R., Behar M., Livi R.P. e Zawislak F.C.,
aceito para publicação em Physics Letters.
- (BA-77g) Baumvol I.J.R., Zawislak F.C., Saxena R.N. e Jahnel Lu-
cia, aceito para publicação em Hyperfine Interactions.
- (BE-69) Beraud R., Berkes I., Danière J. e Rougny R., Nucl.
Inst. Meth. 69, 41 (1969)

- (BH-65) Bhide V.G. e Multani M.S., Phys. Rev. 139, A 1938 (1965)
- (BL-52) Blatt J.M. e Weisskopf V.F., Theoretical Nuclear Physics, Wiley, New York (1952)
- (BL-71) Blinc R., em Structural Phase Transitions and Soft Modes, pg. 97 (Universitetsforlaget, Oslo, 1971)
- (BO-58) Bogoroditskii N.P., Reinov N.M., Aleksandrov L.A., Sov. Phys. Sol. Stat. 11, 313 (1959)
- (BO-72) Bonera G., Borsa F. e Rigamonti A., J. Physique 33, 195 (1972)
- (BR-76) Brito R. e Livi F.P., Anais da Reunião Anual da SBPC (1976)
- (CH-76) Christiansen J., Heubes P., Keitel R., Klinger W., Loeffler W., Sandner W. e Wittmann W., Z. Phys. B24, 177 (1976)
- (CO-59) Cochran W., Phys. Rev. Lett. 3, 412 (1959)
- (CR-70) Cryogenic Technology, Inc., Operator's Manual, Cryodine Helium Refrigerator (1970)
- (CU-54) Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R., Jour. Am. Ceram. Soc. 37, 458 (1954)
- (DE-56) De Brunner P., Heer E., Kunding W., e Ruetschi R., Helv. Phys. Acta 29, 463 (1956)
- (DE-57) Devons S. e Goldfarb L.J.B., Encyclopedia of Physics, editado por S. Flügge (Springer, 1957) 42, 362. Veja também (MA-63)
- (FO-71) Forker M. e Roger J.D., Nucl. Inst. Meth. 96, 453 (1971)
- (FO-72) Forker M., Hammesfahr A., Z. Phys. 255, 196 (1972)
- (FO-73) Forker M., Hammesfahr A., Lopez-Garcia A., Wolbeck B., Phys. Rev. B7, 1039 (1973)

- (FR-65) Frauenfelder H., Steffen R.M., em Alpha-Beta and Gamma Ray Spectroscopy, ed. Siegbahn K., North-Holland (1965)
- (GE-69) Gerdau E., Wolf J., Winkler H., Bronnsfurth J., Proc. Roy. Soc. (London) A311, 197 (1969)
- (GR-61) Grabowski Z., Petterson B.G., Gerholm T.R. e Thun J.P., Nucl. Phys. 24, 251 (1961)
- (HA-65) Haas C., Phys. Rev. 140, A863 (1965)
- (HA-73) Haas H. e Shirley D.A., Journ. Chem. Phys. 58, 3339 (1973)
- (JA-66) Jackson J.D., Classical Eletrodynamics, publicado por John Wiley and Sons, New York (1966)
- (JE-76) Jena P., Phys. Rev. Lett. 36, 418 (1976)
- (JO-57) Jona F., Shirane G., Mazzi F. e Pepinski R., Phys. Rev. 105, 849 (1957)
- (KA-51) Känzig W., Hev. Phys. Acta 24, 175 (1951)
- (KA-57) Kay H.F. e Miles J.L., Acta Cryst. 10, 213 (1957)
- (KL-75) Klyucharev V.A., Bulletin of the Acad. of Scienc. of USSR 39, 67 (1975)
- (KN-74) Knyazev A. ., Zakharov V.P. e Poplavko Yu. M., Opt.Spect 36, 556 (1974)
- (KU-56) Kushida T., Benedek G.B., Bloembergen N., Phys. Rev. 104, 1364 (1956)
- (LA-37) Collected Papers of L.D. Landau, editor D.Ter Haar (Gordon and Breach, New York)
- (LI-74) Livi F.P., Tese, IFUFRGS (1974)
- (LO-64) Lomonto J.S., Aplications of Finite Groups (Academic Press, New York)
- (LO-75) Lotfullin R. Sh., Bogulavskii A.A. e Magera R.V., Bull. Acad. of Scien. USSR, 39, 41 (1975)

- (LY-62) Lyubimov V.N., Venevtsev Yu.N. e Zhdanov G.S., Sov. Phys. Crist. 7, 9 (1962)
- (MA-63) Mathias E., Schneider W. e Steffen R.M., Phys. Lett. 4, 41 (1963)
- (MA-73) Martin G., Hegenbarth E., Phys. Stat. Sol. 18, K151 (1973)
- (MC-54) Mc Gowon F.K., Phys. Rev. 93, 163 (1954)
- (ME-46) Megaw Helen, Proc. Phys. Soc. 58, 133 (1946)
- (ME-49) Merz W.J., Phys. Rev. 75, 687 (1949)
- (MU-71) Muller K.A. em Structural Phase Transitions and Soft Modes, pg. 73 (Universitetsforlaget, Oslo, 1971)
- (NA-43) Naray-Szabo, S., Naturwissenschaften 31, 203 (1943)
- (NA-55) Nadler M.R. e Fitzsimmons E.S., Jour. Am. Cer. Soc. 38, 214 (1955)
- (NI-58) Nijboer B.R.A. e De Wette F.W., Physica 24, 422 (1958)
- (NI-76) Nishiyama K., Dimmling F., Kornrumpf Th. and Riegel D., Phys. Rev. Lett. 37, 357 (1976)
- (RA-73) Raghavan R.S., Raghavan P. e Friedt J.M., Phys. Rev. Lett. 30, 10 (1973)
- (RA-76) Raghavan R.S., Hyperf. Inter. 2, 29 (1976)
- (RI-71) Riste T., em Structural Phase Transitions and Soft Modes, pg. 395 (Universitetsforlaget, Oslo, 1971)
- (RO-67) Rose H.J. e Brink D.M., Rev. Mod. Phys. 39, 306 (1967)
- (RO-76) Rogers J.D., Vasquez A., Nuc. Inst. Meth. 130, 539 (1976)
- (SA-70) Samara G.A., J. Phys. Soc. of Japan 28, Suppl 399
- (SC-72) Schäfer G., Herzog P., Wolbeck B., Z. Physik 257, 336 (1972)
- (SH-53) Shirane G. e Pepinsky R., Phys. Rev. 91, 812 (1953)

- (SH-57) Shirane G., Danner H. e Pepinsky R., Phys. Rev. 105, 856 (1957)
- (SH-69) Shirane G., Yamada Y., Phys. Rev. 177, 858 (1969)
- (SM-50) Smolenskii G.A., Zh. Tekn. Fiz. 20, 137 (1950)
- (SN-65) Snell A.H. em Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy, North Holland 2, 1545 (1965)
- (SP-74) Spinko R.I., Lebedev V.N. e Fesenko E.G., Sov. Phys. Crystallog. 18, 536 (1974)
- (ST-65) Steffen R.M. and Frauenfelder H., em Perturbed Angular Correlations, Editores Karlsson E., Matthias E. e Siegbahn K., North Holland (1965)
- (ST-73) Steigmeier E.F. e Anderset H., Sol. Stat. Commun. 12, 565 (1973)
- (VA-73) Vasquez A., Tese, IFUFRGS (1973)
- (VA-76) Vasquez A., Rogers J.D., Baumvol I.J.R. e Fraga E.R., Rev. Bras. Fis. 6, 199 (1976)
- (WE-61) De Wette F.W., Phys. Rev. 123, 103 (1961)
- (WE-58) De Wette F.W. e Nijboer B.R.A., Physica 24, 1105 (1958)
- (ZA-67) Zawislak F.C., Tese, IFUFRGS (1967)
- (ZA-77) Zawislak F.C., Livi R.P., Baumvol I.J.R., Schaf J. e Behar M., Phys. Rev. Lett. 38, 427 (1977)
- (ZI-65) Ziman J.I., Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press (1965)

APÊNDICE I

a) Cálculo do GCE num Modelo de Cargas Puntuais

Supõe-se uma rede cristalina em cujos pontos estão localizadas cargas elétricas de valor bem determinado. Os valores das componentes do gradiente de campo elétrico se obtêm, então, somando as contribuições de todas as cargas da rede. Geralmente o que se faz é considerar o íon onde se quer calcular o gradiente de campo como definindo a origem de um sistema de coordenadas. Considerando, então, a expressão I-10 para as componentes do tensor gradiente de campo elétrico

$$V_2^q = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_k \frac{e_k}{r_k} Y_2^q(\theta_k, \phi_k)$$

onde e_k é uma carga puntual em (r_k, θ_k, ϕ_k) , podemos escrever:

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \sum_k q_k \frac{Y_2^0(\vec{r}_k)}{r_k^3} = \sum_k q_k \frac{3z_k^2 - r_k^2}{r_k^5}$$

$$\begin{aligned} V_{xx} &= \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_k q_k \frac{Y_2^{-2}(\vec{r}_k) + Y_2^2(\vec{r}_k)}{r_k^3} - \sum_k \frac{4\pi}{5} \frac{q_k Y_2^0(\vec{r}_k)}{r_k^3} \\ &= \sum_k q_k \frac{3x_k^2 - r_k^2}{r_k^5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{yy} &= -\sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_k q_k \frac{Y_2^2(\vec{r}_k) + Y_2^{-2}(\vec{r}_k)}{r_k^3} - \frac{4\pi}{5} \sum_k q_k \frac{Y_2^0(\vec{r}_k)}{r_k^3} = \\ &= \sum_k q_k \frac{3y_k^2 - r_k^2}{r_k^5} \end{aligned}$$

$$V_{xy} = -i \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_k q_k \frac{Y_2^2(\vec{r}_k) - Y_2^{-2}(\vec{r}_k)}{r_k^3} = \sum_k \frac{3q_k X_k Y_k}{r_k^5}$$

$$V_{xz} = - \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_k q_k \frac{Y_2^1(\vec{r}_k) - Y_2^{-1}(\vec{r}_k)}{r_k^3} = \sum_k \frac{3q_k X_k Z_k}{r_k^5}$$

$$V_{yz} = i \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_k q_k \frac{Y_2^1(\vec{r}_k) + Y_2^{-1}(\vec{r}_k)}{r_k^3} = \sum_k \frac{3q_k Y_k Z_k}{r_k^5}$$

onde q_k é a carga no k -ésimo sítio de rede e as somatórias excluem a origem. O problema é, então, o cálculo destas somas. Geralmente o que se faz é somar as contribuições por camadas de íons. Tal processo é laborioso, envolvendo um número muito grande de células unitárias e, portanto, muito tempo de cálculo. Para obter uma convergência mais rápida das somas utiliza-se um processo de transformação das expressões de soma descrito nas referências (NI-57), (NI-58), (WE-58), (WE-61) e (VA-73), adaptado ao cálculo que se quer fazer aqui.

Como o método está muito bem descrito nas referências mencionadas ressalta-se aqui, apenas, que a introdução de uma função auxiliar $F(r)$ de convergência rápida transforma uma das expressões de soma na rede em duas somas, sendo a primeira na rede direta e a segunda na rede recíproca. Por exemplo, para V_{zz} teremos:

$$V_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \left\{ \frac{1}{T(5/2)} \sum_{j,\lambda} \frac{q_j Y_2^0(r_{\lambda j})}{r_{\lambda j}^3} T(5/2, fr^2_{\lambda j}) - \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} Y_2^0(\theta_{h_\lambda}, \phi_{h_\lambda}) \exp(-fh_\lambda^2) G_\lambda \right\}$$

onde $\Gamma(n,r)$ é a função gama incompleta ou função erro definida por

$$\Gamma(n,r) = \int_x^{\infty} \exp(-t) t^{n-1} dt \quad e$$

$$\Gamma(n) = \Gamma(n,0) \quad ,$$

f é um fator de convergência, \vec{r}_{λ_j} é um vetor da rede direta, h_{λ} é um vetor da rede recíproca e V_a é o volume da célula unitária no espaço recíproco.

A vantagem na utilização deste método é devida à rápida convergência da função erro e da função exponencial, diminuindo o número de termos a somar e aumentando consideravelmente o rendimento e a precisão dos cálculos.

Supondo, agora, $\vec{r}_{\lambda_j} = a\vec{\rho}_{\lambda_j}$, onde a é um comprimento da célula unitária e ρ é adimensional pode-se escrever, de modo conciso, as componentes do gradiente de campo elétrico como:

$$V_{ij} = \frac{1}{a^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sum_{\lambda,k} \frac{q_k \Gamma(5/2, f\rho_k^2)}{\rho_{\lambda k}^5} (3\rho_i \rho_j - \rho_{\lambda k}^2 \delta_{ij}) -$$

$$- \frac{f^{3/2}}{V_a} \sum_{\lambda} G_{\lambda} \exp(-fh_{\lambda}^2) \frac{(3h_{i\lambda} h_{j\lambda} - h_{\lambda}^2 \delta_{ij})}{h_{\lambda}^2}$$

onde $i, j = x, y, z$.

Para efetuar os cálculos com qualquer estrutura cristalina utilizou-se o programa PLFGM cuja listagem está no fim deste apêndice.

b) Contribuição dipolar para o GCE

Conhecendo-se o momento de dipolo elétrico \vec{p} associado com cada íon da célula unitária de um cristal, pode-se calcular o GCE que esta distribuição de dipolos (supostos pontuais) geram na posição de um certo íon da rede, o qual define a origem do sistema de coordenadas.

O campo elétrico na posição \vec{r} devido a um dipolo na origem é dado por (JA-66):

$$\vec{E} = \frac{3\hat{n} (\vec{p} \cdot \hat{n}) - \vec{p}}{|\vec{r}|^3}$$

onde \hat{n} é um vetor unitário na direção \vec{r} . Então, a componente ij ($i, j = x, y, z$) do gradiente de campo elétrico é dada por

$$V_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial x_j}$$

As expressões para as componentes do GCE são relativamente grandes e por esta razão serão escritas em termos de certas grandezas auxiliares definidas por:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\alpha = \left[\frac{r^2 - z^2}{x^2 + y^2} \right]^{1/2}$$

$$\beta = \left[\left(1 - \frac{z^2}{r^2}\right) \left(1 + \frac{y^2}{x^2}\right) \right]^{1/2}$$

$$\gamma = \beta \frac{y^2}{x^3}$$

$$\epsilon = \frac{z^2}{r^4 \left(1 - \frac{z^2}{r^2}\right)^{1/2}}$$

$$\pi = \left[\left(1 - \frac{z^2}{r^2}\right) \left(1 + \frac{x^2}{y^2}\right) \right]^{1/2}$$

$$\delta = \pi \frac{x^2}{y^3}$$

$$\zeta = \left(\frac{1}{x^2 + y^2} \right)^{1/2}$$

$$\eta = x^2 \zeta$$

$$\theta = xy \zeta$$

$$\kappa = y^2 \zeta$$

$$\lambda = \frac{z^2 - zr}{(x^2 + y^2)^{1/2} (x^2 - z^2)^{1/2} r^3}$$

Em termos destas expressões auxiliares as componentes V_{ij} são:

$$V_{zz} = \frac{1}{r^5} \left[(3\lambda zr + 3\alpha\mu r - \frac{3\alpha z^2}{r^2}) (xp_x + yp_y) + (6\mu^2 z + 3z - \frac{3z^2}{r^2}) p_z \right]$$

$$V_{xx} = \frac{1}{r^5} \left[3\alpha x r \left[(\delta + \eta \epsilon + 3x) p_x + (\gamma + \theta \epsilon) p_y \right] + 3z r (\gamma + \eta \epsilon) - \frac{12\alpha x^2 z}{r^2} p_z + 3\alpha r (\gamma + \eta \epsilon) - \frac{9\alpha^2 x^2}{r^2} (xp_x + yp_y) \right]$$

$$V_{YY} = \frac{1}{r^5} \left[3\alpha\gamma r (\delta+\theta\epsilon)p_x + (\delta+\kappa\epsilon+3\gamma)p_y + 3zr(\delta+\kappa\epsilon) - \frac{12\alpha\gamma^2 z}{r} p_z + \right. \\ \left. + 3\alpha r(\delta+\kappa\epsilon) - \frac{9\alpha^2 \gamma^2}{r^2} (xp_x + yp_y) \right]$$

$$V_{YZ} = \frac{1}{r^5} \left[6\alpha\gamma\lambda r - \frac{9\gamma z\alpha^2}{r^2} (xp_x + yp_y) + 9\mu\alpha\gamma r + 3\lambda z r - \frac{9\gamma\alpha z^2}{r^2} p_z + 3z p_y \right]$$

$$V_{XZ} = \frac{1}{r^5} \left[3\alpha\lambda x r + 3\lambda\alpha x r - \frac{9\alpha^2 xz}{r^2} (xp_x + yp_y) + 3z p_x + \right. \\ \left. + 9\alpha\mu r + 3r\lambda z x - \frac{9\alpha xz^2}{r^2} p_z \right]$$

$$V_{XY} = \frac{1}{r^5} \left[3\alpha x r(\gamma+\theta\epsilon) - 3\gamma p_x + 3\alpha x r(\gamma+\kappa\epsilon) p_y - p_z + \right. \\ \left. + 3r\alpha(\gamma+\theta\epsilon) - \frac{9xy\alpha^2}{r^2} (xp_x + yp_y) \right]$$

Dados, então, os valores de p_x , p_y e p_z de cada íon na célula unitária pode-se calcular a contribuição para o GCE devida a estes dipolos pontuais somando sôbre todos os íons de um número suficiente de células unitárias. Este cálculo foi feito por um método de soma na rede, porém, sem o processo de convergência utilizado para calcular a contribuição de cargas pontuais.


```

004 C
005 PROGRAM PIFOR
006 DIMENSION XJ1(50),XJ2(50),XJ3(50),Q(50),P(50)
007 PIF=141598
008 WRITE(1,33)
009 33 FORMAT(/,"TYPE AO,B0,C0,NR,NH,RR,HH,ANG,NP",/,"ANG=AO,B0,P=NR
010 C POINTS IN THE UNIT CELL",/,"NR,NH NBR OF CELLS TO SUM; AO,HH=AA
011 CRADII",/,,)
012 C--- AA,CC,C-- EIXOS DA CELULA UNITARIA
013 C
014 WRITE(1,34)
015 34 FORMAT(/,"TO START USE:",/,"NR=NH=11, RR=HH=3.",/,,)
016 READ(1,*)AO,B0,C0,NR,NH,RR,HH,ANG,NP
017 WRITE(1,7777)
018 7777 FORMAT(/,"TYPE STERNHEIMER FACTOR FOR VIJ",/,,)
019 READ(1,*)STERF
020 WRITE(11,98)AO,B0,C0,ANG
021 98 FORMAT(1H1,1X,"AO=",F10.5,1X,"B0=",F10.5,1X,"C0=",F10.5,1X,"ANG="
022 CF8,3)
023 WRITE(11,99)NR,NH,RR,HH,NP
024 99 FORMAT(1H0,2X,"NR=",I5,2X,"NH=",I5,2X,"RR=",F5.2,2X,"HH=",F5.2,2X
025 C"NP=",I5,/,/,)
026 A=C0/A0
027 B=B0/A0
028 AG=ANG*PI/180.
029 S1=SI(A0)
030 C1=COS(AG)
031 CT1=C1/S1
032 FB=-4.*PI/(A*S1*B)
033 SQ=SQRT(F1)
034 RR=RR*RR
035 HH=HH*HH
036 FA=4./(3.*SQ)
037 INH=0
038 INR=0
039 C--- ENTRADA DAS COORDENADAS XJ DE CADA ION NA CELULA UNITARIA
040 C--- E DE SUAS CARGAS
041 C
042 WRITE(1,9999)
043 9999 FORMAT("LOAD X,Y,Z,Q")
044 PAUSE
045 DO 777 J=1,NP
046 READ(9,*)XJ1(J),XJ2(J),XJ3(J),Q(J)
047 777 CONTINUE
048 VZZA=0.
049 VXXA=0.
050 VYYA=0.
051 VXYA=0.
052 VXZA=0.
053 VYZA=0.
054 VZZR=0.
055 VZZI=0.
056 VXXR=0.
057 VXXI=0.
058 VYYR=0.
059 VYYI=0.
060 VXYR=0.

```

```

061     VXY1=0.
062     VXR=0.
063     VXZ1=0.
064     VYZ1=0.
065     VYZR=0.
066 C--- CALCULO DA PRIMEIRA SOMA-REDE DIRETA
067     DO 10 L1=1, NR
068     XL1=L1-(NR+1)/2
069     DO 20 L2=1, NR
070     XL2=L2-(NR+1)/2
071     DO 30 L3=1, NR
072     XL3=L3-(NR+1)/2
073     DO 40 L=1, NR
074     RX=(XJ1(L)+XL1)+(XJ2(L)+XL2)*G1*B
075     RY=(XJ2(L)+XL2)*G1*B
076     RZ=(XJ3(L)+XL3)*A
077     R2=RX*RX+RY*RY+RZ*RZ
078     IF (R2)201,200,201
079 201 IF (R2=RM)202,202,200
080 202 R=SQRT(R2)
081     R3=R*R2
082     R5=R2*R3
083     R0=R5*R
084     SQR=SQ*R
085     PIR2N=-PI*R2
086     GAR=.75*30*ERFC(SQR)+(1.5+PI*R2)*SQR*EXP(PIR2N)
087     INR=INR+1
088     VZZA=VZZA+FA*G(L)*GAR*(3.*RZ*RZ-R2)/R5
089     VXXA=VXXA+FA*G(L)*GAR*(3.*RX*RX-R2)/R5
090     VYYA=VYYA+FA*G(L)*GAR*(3.*RY*RY-R2)/R5
091     VXYA=VXYA+3.*FA*G(L)*GAR*RX*RY/R5
092     VYZA=VYZA+3.*FA*G(L)*GAR*RY*RZ/R5
093     VXZA=VXZA+3.*FA*G(L)*GAR*RX*RZ/R5
094 200 CONTINUE
095 30 CONTINUE
096 20 CONTINUE
097 10 CONTINUE
098 C--- INR - NO. DE PONTOS SOMADOS NA REDE DIRETA
099     WRITE(11,4)INR
100     4 FORMAT(/,/,5X,"INR=",I5)
101     DO 1000 M1=1, NR
102 C--- CALCULO DA SEGUNDA SOMA-REDE RECIPROCA
103     XM1=M1-(NR+1)/2
104     HX=XM1
105     DO 1001 M2=1, NR
106     XM2=M2-(NR+1)/2
107     HY=XM2*(1./(E*S1))-XM1*GT1
108     DO 1002 M3=1, NR
109     XM3=M3-(NR+1)/2
110     HZ=XM3*(1./A)
111     H2=HX*HX+HY*HY+HZ*HZ
112     IF (H2)501,500,501
113 501 IF (H2=RM)502,502,500
114 502 INH=INH+1
115     H=SQRT(H2)
116     H3=H2*H
117     GR=0.
118     GI=0.
119     DO 1003 K=1, NR
120     TETA=2.*PI*(XM1*XJ1(K)+XM2*XJ2(K)+XM3*XJ3(K))

```

```

121 GR=GR+Q(K)*COS(TETA)
122 GI=GI+Q(K)*SIN(TETA)
123 GRP=GRP+P(K)*COS(TETA)
124 GIP=GIP+P(K)*SIN(TETA)
125 1003 CONTINUE
126 P1H2=-P1+H2
127 EXPH2=EXP(H1H2)
128 FBTGR=FB*GR*EXPH2
129 FBTGI=FB*GI*EXPH2
130 FBGRP=FB*GRP*EXPH2
131 FBGIP=FB*GIP*EXPH2
132 VZZK=VZZK+(F1G1/3.)*(3.*H2*H2-H2)/H2
133 VZZI=VZZI+(FBTGI/3.)*(3.*H2*H2-H2)/H2
134 VXXK=VXXK+(F1H1/3.)*(3.*H2*H2-H2)/H2
135 VXXI=VXXI+(FBTGI/3.)*(3.*H2*H2-H2)/H2
136 VYYR=VYYR+(FBTGR/3.)*(3.*H2*H2-H2)/H2
137 VYYI=VYYI+(FBTGI/3.)*(3.*H2*H2-H2)/H2
138 VXYR=VXYR+FBTGR*H2*H2/H2
139 VXYI=VXYI+FBTGI*H2*H2/H2
140 VXZR=VXZR+FBTGR*H2*H2/H2
141 VXZI=VXZI+FBTGI*H2*H2/H2
142 VYZR=VYZR+FBTGR*H2*H2/H2
143 VYZI=VYZI+FBTGI*H2*H2/H2
144 500 CONTINUE
145 1002 CONTINUE
146 1001 CONTINUE
147 1000 CONTINUE
148 C--- INH = NO. DE PONTES SORADOS NA REDE RECIPROCA
149 *PIE(11,5)I=0
150 5 FORMAT(5X,"INH=",15)
151 *WRITE(11,5)VZZA,VZZR,VZZI,VXXA,VXXR,VXXI,VYYA,VYYR,VYYI,VXYA,VXYR,
152 CVXYI,VXZA,VXZR,VXZI,VYZA,VYZR,VYZI
153 6 FORMAT(/,5X,"VZZ=",F13.8,2X,2F13.8,/,5X,"VXX=",F13.8,2X,2F13.8,/,
154 CX,"VYY=",F13.8,2X,2F13.8,/,5X,"VXY=",F13.8,2X,2F13.8,/,5X,"VXZ=",F
155 C13.8,2X,2F13.8,/,5X,"VYZ=",F13.8,2X,2F13.8,/)
156 FC1=4.*PI*6.6544
157 FC2=AV*AG*AO
158 FC=160.21/(FC1*FC2)
159 VZZ=(VZZA+VZZR)*FC*STERF
160 VXX=(VXXA+VXXR)*FC*STERF
161 VYY=(VYYA+VYYR)*FC*STERF
162 VXY=(VXYA+VXYR)*FC*STERF
163 VXZ=(VXZA+VXZR)*FC*STERF
164 VYZ=(VYZA+VYZR)*FC*STERF
165 C--- SAIDA DAS COMPONENTES DE VIJ (10**17 V/CM**2)
166 *WRITE(11,16)VZZ,VXX,VYY,VXY,VXZ,VYZ
167 16 FORMAT(/,1X,"VIJ IN UNITS OF 10**17 V/CM**2",/,/,1X,"VZZ=",F10.5,
168 CX,"VXX=",F10.5,5X,"VYY=",F10.5,/,/,1X,"VXY=",F10.5,5X,"VXZ=",F10.5
169 C,5X,"VYZ=",F10.5,/,/)
170 *WRITE(11,3333)(XJ1(J),XJ2(J),XJ3(J),Q(J),J=1,NP)
171 3333 FORMAT(/,4(3X,F8.4))
172 STOP
173 END
174 C--- FUNCAO ERRO COMPLEMENTAR
175 C
176 FUNCTION ERFC(X)
177 C ERFC(X)=SQR(PI)*INTEGR DE X A INFINITO DE EXP(-X**2);ERRO=10**=7
178 ERFC=0.
179 IF(X=5.)1,1,2
180 1 T=1./(1.+0.3275911*X)

```

```
181      T2=I*T
182      T3=I*T2
183      T4=T2*T3
184      T5=T2*T3
185      X05=X*X
186      ERFC=(.254829592*T-.264496736*T2+1.421413741*T3-1.453152027*T4+
187      C1.201460429*T5)*EXP(X0)
188      2 RETURN
189      END
190      ENDS
*** LIST END ***
```

APENDICE II

Programa AQTRO - Calcula $A_{22}(t)$ com os respectivos erros a partir dos espectros de coincidências a 90° e 180° .

Programa BTQG6 - Ajusta a curva experimental de $A_{22}(t)$ com a expressão teórica obtida no capítulo I.

FTM4

PROGRAM ASTR0

COMMON *K(512),*90(512),BUF(508),ERR(568)

DIRENCOG NAME(3),IPAR(5)

DATA NAME/3*2H /

CALL NMPAR(IPAR)

IF(IPAR(4).EQ.1)GO TO 7

50 WRITE(1,1000)

1000 FORMAT("NUM TOTAL PLOS :")

READ(1,*)NPTS

WRITE(1,1001)

1001 FORMAT("DATA 90, FAUSE, DATA 180 ")

CALL SOLIN(BUF,NPTS,11)

PAUSE

CALL SOLIN(ERR,NPTS,11)

CALL DISPL(BUF,NPTS,1,ERR,NPTS,1,NK1,NK2)

WRITE(1,1002)

1002 FORMAT("NUM MAX CANAIS E MAIOR NUMERO DA MARGEM")

READ(1,*)ICAN,ICAN

I=1

II=1

880 CONTINUE

IF(BUF(II).LT.ICAN)II=II+1

*90(I)=BUF(II)

*K(I)=ERR(II)

I=I+1

II=II+1

IF(I.GT.ICAN)GO TO 7

IF(II.GT.NPTS)GO TO 7

GO TO 880

7 CONTINUE

CALL DISPL(*K,ICAN,1,*90,ICAN,1,IC1,IC2)

WRITE(1,990)*90(IC1),*90(IC2)

990 FORMAT("VAL1 =",F7.5,10X,"VAL2 =",F7.5)

990 FORMAT(14)

991 FORMAT(10(1X,16))

S2=0.

S90=0.

N=(IC2-IC1)+1

DO 200 K=IC1,IC2

S2=S2+*K(K)

200 S90=S90+*90(K)

S2=S2/N

S90=S90/N

WRITE(1,201)S2,S90

201 FORMAT("S2=",F7.5,10X,"S90=",F7.5)

DO 901 I=1,ICAN

*K(I)=*K(I)-S2

901 *90(I)=*90(I)-S90

CALL DISPL(*K,ICAN,1,*90,ICAN,1,L1,L2)

WRITE(1,1004)

1004 FORMAT(" FAT CORR :")

READ(1,*)FN1,FN2

DO 11 I=1,ICAN

*K(I)=*K(I)*FN1

11 *90(I)=*90(I)*FN2

ARE1=0.

ARE2=0.

CENT1=0.

CENT2=0.

```

361      DO 100 I=L1,L2
362          X=FLOAT(I)
363          CENT1=CENT1+X*W(I)
364          ARE1=ARE1+W(I)
365          CENT2=CENT2+X*W9(I)
366          ARE2=ARE2+W9(I)
367      100 CONTINUE
368          CENT1=CENT1/ARE1
369          CENT2=CENT2/ARE2
370          WRITE(1,2000)CENT1,CENT2
371      2000 FORMAT("CENT1 = ",F6.2,5X,"CENT2 = ",F6.2)
372          WRITE(1,20)
373      20  FORMAT("1=>A2      2=>R")
374          READ(1,*)LX
375          WRITE(1,1003)
376      1003 FORMAT(" DISPL F/ESCOLHA PTOS CORREL")
377          CALL DISPL(W0,ICAN,1,W90,ICAN,1,MK1,MK2)
378          GO TO(82,83),LX
379      83  CONTINUE
380          DO 301 I=MK1,MK2
381              TEMP1=W0(I)-W90(I)
382              TEMP2=W0(I)+W90(I)
383              W0(I)=2.*TEMP1/TEMP2
384              W90(I)=2./SQRT(ABS(TEMP2))
385      301  CONTINUE
386          GO TO 300
387      82  CONTINUE
388          DO 300 I=MK1,MK2
389              TEMP1=W0(I)-W90(I)
390              TEMP2=W0(I)+2.*W90(I)
391              W0(I)=2.*TEMP1/TEMP2
392              W90(I)=2./SQRT(ABS(TEMP2*.66667))
393      300  CONTINUE
394          DO 13 K=1,MK1
395              W0(K)=0.
396      13  W90(K)=0.
397          DO 14 KK=MK2,ICAN
398              W0(KK)=0.
399      14  W90(KK)=0.
400      15  CALL DISPL(W0,ICAN,1,W90,ICAN,1,MK1,MK2)
401          WRITE(1,3009)
402      3009 FORMAT(" 1=> CRT  2=> FIT  3=> DISP  4=>NPRDG :")
403          READ(1,*)KOP
404          GO TO(111,112,15,113,15),KOP
405      112  CONTINUE
406          CALL LEADR(4,4)
407          WRITE(4,905)(W0(I),I=1,ICAN)
408          CALL LEADR(4,4)
409          WRITE(4,905)(W90(I),I=1,ICAN)
410      905  FORMAT(10(1X,F7.5))
411          CALL LEADR(4,4)
412          GO TO 15
413      111  CONTINUE
414          IF(LX.EQ.2)GO TO 9
415          WRITE(11,3090)
416      3090 FORMAT(10X," A2 ",///)
417          GO TO 10
418      9  WRITE(11,3092)
419      3092 FORMAT(10X," R",///)
420      10  CONTINUE

```

```
21 WRITE(11,4000)(X0(I),I=1,ICAN)
22 4000 FORMAT(10(1X,F7.5))
23 WRITE(11,3095)
24 3095 FORMAT(///,15X," *ERRQ*")
25 WRITE(11,4000)(X0(J),I=1,ICAN)
26 GO TO 15
27 113 CONTINUE
28 WRITE(1,3093)
29 READ(1,3091)NAME
30 CALL EXEC(1,NAME,ICAN,RR1,RR2,1,0)
31 3091 FORMAT(3A2)
32 3093 FORMAT("EXECB OTHER PROGRAM")
33 END
34 ENDS
** LIST END ****
```



```

1  FIN4
2  PROGRAM BT066
3  DIMENSION NAME(3)
4  COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
5  COMMON NTITL(20)
6  COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
7  TEST=10000.
8  BKS=0.
9  NBT=0
0  NTERM=12
1  DO 20 I=1,20
2  20 NTITL(I)=2H
3  WRITE(1,70)
4  70 FORMAT("TYPE TITLE")
5  READ(1,77)(NTITL(I),I=1,20)
6  77 FORMAT(20A2)
7  WRITE(1,71)
8  71 FORMAT("TYPE NT,NL,NU,MODE,NS/CH  ",/,," MODE=1 3 FREQS. 1 =2 6 FRE
9  COS.")
0  READ(1,*)NT,NL,NU,MODE,DTIME
1  IF(MODE=2)11,12,12
2  11 NPAR=7
3  P(10)=1.
4  GO TO 13
5  12 NPAR=11
6  13 CONTINUE
7  IF(MODE=2)200,201,201
8  200 WRITE(1,78)
9  78 FORMAT("TYPE DT(NS),RES(NS),A2,W1(MHZ),ETA1,DW1,BKD")
0  GO TO 202
1  201 WRITE(1,74)
2  74 FORMAT("TYPE DT(NS),RES(NS),A2,W1(MHZ),ETA1,DW1,W2(MHZ),ETA2,DW2",
3  C/,"PROPORTION(0. TO 1.),BKD")
4  202 CONTINUE
5  READ(1,*)(P(I),I=1,NPAR)
6  P(1)=P(1)/DTIME
7  P(2)=P(2)/(DTIME*2,35482)
8  P(4)=P(4)*.006283185*DTIME
9  IF(MODE=2)14,16,16
0  16 P(7)=P(7)*.006283185*DTIME
1  14 CONTINUE
2  DO 121 J=1,250
3  XDAT(J)=0.
4  121 XERR(J)=0.
5  IF(ISSN(12))40,44,44
6  44 CONTINUE
7  WRITE(1,99)
8  99 FORMAT("TYPE:",/,,"1-DATA TTY",/,,"5-DATA CARDS",/,,"9-DATA TAPE REAGE
9  CR",/,,"2-DATA IN THE DISC")
0  READ(1,*)NLU
1  IF(NLU)95,96,95
2  95 CONTINUE
3  WRITE(1,76)
4  76 FORMAT("LOAD DATA S ERRORS(MAX 250)",/,,"FORMAT(XDAT,XERR,2 PER LIM
5  CE OR CARD)")
6  PAUSE
7  DO 333 J=1,NT
8  READ(NLU,*)XDAT(J),XERR(J)
9  333 CONTINUE
0  GO TO 94

```

```

61 96 WRITE(1,92)
62 92 FORMAT("TYPE DISC AREA AND IN OTHER LINE THE FIRST SECTOR")
63 READ(1,91)(NAME(I),I=1,3)
64 91 FORMAT(3A2)
65 READ(1,*)NSEC
66 NT2=2*NT
67 CALL EXEC(14,1020,XDAT,NT2,NAME,NSEC)
68 NSEC=NSEC+4
69 CALL EXEC(14,1020,XERR,NT2,NAME,NSEC)
70 94 CONTINUE
71 CALL DISPL(XDAT,NT,1,XERR,NT,1,MRK1,MRK2)
72 WRITE(1,87)
73 89 FORMAT("TYPE 1-CHOICE OF NL & NU, 0-USE THE GIVEN ONES")
74 READ(1,*)NDF
75 IF(NDF)81,82,81
76 81 CONTINUE
77 WRITE(1,83)
78 83 FORMAT("MRK1=NL MRK2=NU")
79 CALL DISPL(XDAT,NT,1,XERR,NT,1,MRK1,MRK2)
80 NL=MRK1
81 NU=MRK2
82 82 CONTINUE
83 WRITE(1,86)
84 86 FORMAT("ISS#-7 TO PRINT EXPER. DATA")
85 PAUSE
86 IF(ISS#(7))87,84,84
87 87 CONTINUE
88 WRITE(11,77)(NTITL(I),I=1,20)
89 DO 88 I=1,NU
90 WRITE(11,85)I,XDAT(1),XERR(1)
91 85 FORMAT(2X,I4,2X,F10.5,2X,F10.5)
92 86 CONTINUE
93 84 CONTINUE
94 WRITE(1,75)
95 75 FORMAT(/,"ISS#-12 FOR DISPL & FNC")
96 PAUSE
97 IF(ISS#(12))40,41,41
98 40 NFS=10
99 GO TO 42
100 41 NFS=0
101 WRITE(1,369)
102 369 FORMAT("ISS#-13 FIX PAR(N)-CHOICE IN SR")
103 PAUSE
104 42 CONTINUE
105 CALL LINK(10)
106 123 FORMAT("BTGS1")
107 END
108 PROGRAM BTGS1
109 COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
110 COMMON NTITL(20)
111 COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
112 CONY=.001
113 IF(NFS)40,50,40
114 50 CONTINUE
115 IF(NBT)111,112,111
116 112 CONTINUE
117 CALL CHSGG
118 FREE=FLOAT(NU-NL-NPAR)
119 BKS=BKS/FREE
120 CALL LINK(10)

```

```

1 123 FORMAT("BTGS2")
2 111 CONTINUE
3 XTAL=TEST*BKS
4 XTAL=ABS(XTAL)
5 TEST=BKS
6 NBT=0
7 IF(ISSW(15))40,49,49
8 49 CONTINUE
9 IF(XTAL-CONV)40,50,50
0 40 CONTINUE
1 DO 89 K=1,250
2 89 XERR(K)=0,
3 NF=5
4 DO 80 K=NL,NU
5 MC=1
6 CALL COPAR
7 X=P(10)
8 MOD=MODE
9 T=FLOAT(K-NL)+P(1)
0 92 CONTINUE
1 CALL GAUSS(T,F)
2 XERR(K)=XERR(K)+X*F
3 IF(MOD-2)90,91,91
4 91 X=1.-P(10)
5 MOD=1
6 MC=2
7 CALL COPAR
8 GO TO 92
9 90 CONTINUE
0 88 CONTINUE
1 DO 93 K=NL,NU
2 93 XERR(K)=XERR(K)+P(NPAR)
3 CALL DISPL(XDAT,NT,1,XERR,NT,1,MR1,MR2)
4 P(1)=P(1)*DTIME
5 P(2)=DTIME*P(2)*2.35482
6 P(4)=159.1549*P(4)/DTIME
7 ERR(1)=ERR(1)*DTIME
8 ERR(2)=ERR(2)*DTIME*2.35482
9 ERR(4)=159.1549*ERR(4)/DTIME
0 IF(MODE-2)14,19,19
1 19 P(7)=159.1549*P(7)/DTIME
2 ERR(7)=ERR(7)*159.1549/DTIME
3 14 CONTINUE
4 CALL LINK(10)
5 124 FORMAT("BTSL3")
6 END
7 PROGRAM BTGS2
8 COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
9 COMMON NTITL(20)
0 COMMON NT,NL,NU,NTERR,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
1 WRITE(1,1000)BKS
2 1000 FORMAT(2X,"KSC=",F15.7)
3 P(1)=DTIME*P(1)
4 P(2)=DTIME*P(2)*2.35482
5 P(4)=159.1549*P(4)/DTIME
6 IF(MODE-2)26,25,25
7 25 P(7)=159.1549*P(7)/DTIME
8 26 CONTINUE
9 WRITE(1,2000)(P(H),H=1,NPAR)
0 2000 FORMAT(/,2(F15.7,1X))

```

```

81 P(1)=P(1)/DTIME
82 P(2)=P(2)/(DTIME*2,35482)
83 P(4)=P(4)*.006283185*DTIME
84 IF(MODE-2)36,35,35
85 35 P(7)=P(7)*0.006283185*DTIME
86 36 CONTINUE
87 NBT=5
88 CALL LINK(10)
89 123 FORMAT("BTGS1")
90 END
91 PROGRAM BTSL3
92 COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
93 COMMON NTITL(20)
94 COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
95 WRITE(11,1001)(NTITL(I),I=1,20)
96 1001 FORMAT(20A2)
97 WRITE(11,1000)BKS,NL,NU
98 1000 FORMAT(2X,"BKS=",F15.7,2X,"NL=",I4,2X,"NU=",I4)
99 WRITE(11,78)
100 78 FORMAT(2X,"---PARS",/)
101 DO 2001 M=1,NPAR
102 WRITE(11,2002)M,P(M),M,ERR(M)
103 2002 FORMAT(2X,"PAR(",I2,")=",F15.7,1X,"ERR(",I2,")=",F15.7)
104 2001 CONTINUE
105 WRITE(11,77)
106 77 FORMAT(2X,"---THEOR",/)
107 WRITE(11,3000)(XERR(M),M=NL,NU)
108 3000 FORMAT(2X,10F7.4)
109 END
110 SUBROUTINE CHSWG
111 DIMENSION ALPHA(11,11),ARRAY(11,11),BETA(11),B(11)
112 COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
113 COMMON NTITL(20)
114 COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
115 FLANA=.001
116 BSKSI=0.
117 DO 34 J=1,NPAR
118 BETA(J)=0.
119 DO 34 K=1,J
120 34 ALPHA(J,K)=0.
121 NF=0
122 DO 46 I=NL,NU
123 T=FLOAT(I-NL)+P(1)
124 MC=1
125 CALL COPAR
126 CALL GAUSS(T,F)
127 CALL CODER
128 D(10)=F
129 FC=P(10)*F+P(NPAR)
130 IF(MODE-2)90,91,91
131 91 MC=2
132 CALL COPAR
133 CALL GAUSS(T,F)
134 CALL CODER
135 D(10)=D(10)-F
136 FC=FC+(1.-P(10))*F
137 90 D(NPAR)=1.
138 DEL=XDAT(I)-FC
139 ERRO=1./(XERR(I)*XERR(I))
140 BSKSI=BSKSI+DEL*DEL*ERRO

```

```

1      DO 46 J=1,NPAR
2      BETA(J)=BETA(J)+DEL*D(J)*ERRO
3      DO 46 K=1,J
4      ALPHA(J,K)=ALPHA(J,K)+D(J)*D(K)*ERRO
5      46 CONTINUE
6      DO 53 J=1,NPAR
7      DO 53 K=1,J
8      ALPHA(K,J)=ALPHA(J,K)
9      53 CONTINUE
10     IF(ISSR(13))201,202,202
11     201 CONTINUE
12     DO 203 NFX=1,NPAR
13     IF(ISSR(NFX))204,206,206
14     204 CONTINUE
15     DO 205 KF=1,NPAR
16     ALPHA(KF,NFX)=0.
17     205 ALPHA(NFX,KF)=0.
18     ALPHA(NFX,NFX)=1.
19     BETA(NFX)=0.
20     206 CONTINUE
21     203 CONTINUE
22     202 CONTINUE
23     71 DO 74 J=1,NPAR
24     DO 73 K=1,NPAR
25     73 ARRAY(J,K)=ALPHA(J,K)/SQRT(ALPHA(J,J)*ALPHA(K,K))
26     74 ARRAY(J,J)=1.+FLAKA
27     CALL MINV(ARRAY,NPAR,DET)
28     DO 44 N=1,NPAR
29     44 B(N)=P(N)
30     DO 84 J=1,NPAR
31     DO 84 K=1,NPAR
32     84 P(J)=P(J)+BETA(K)*ARRAY(J,K)/SQRT(ALPHA(J,J)*ALPHA(K,K))
33     BKS=0.
34     NF=5
35     DO 85 J=NL,NU
36     FC=0.
37     T=FLOAT(J-NL)+P(1)
38     MC=1
39     X=P(10)
40     MOD=MODE
41     83 CALL COPAR
42     CALL GAUSS(T,F)
43     FC=FC+X*F
44     IF(MOD-2)80,81,81
45     81 X=1.-P(10)
46     MC=2
47     MOD=1
48     GO TO 83
49     80 CONTINUE
50     FC=FC+P(NPAR)
51     DEL=XDAT(J)=FC
52     ERRO=1./(XERR(J)*XERR(J))
53     85 BKS=BKS+DEL*DEL*ERRO
54     IF(BKSKI-BKS)95,101,101
55     95 FLAKA=10.*FLAKA
56     DO 45 N=1,NPAR
57     45 P(N)=B(N)
58     GO TO 71
59     101 CONTINUE
60     DO 103 J=1,NPAR

```

```

0301 103 ERR(J)=SORT(ARRAY(J,J)/ALPHA(J,J))
0302 RETURN
0303 END
0304 SUBROUTINE CODER
0305 DIMENSION X(6)
0306 COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
0307 COMMON NTITL(20)
0308 COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
0309 NT5=NTERM-5
0310 NT4=NT5+1
0311 NT3=NT4+1
0312 NT2=NT3+1
0313 NT1=NT2+1
0314 IF(MC-2)100,200,200
0315 100 C=P(10)
0316 N=4
0317 DO 20 I=1,11
0318 20 D(I)=0.
0319 GO TO 300
0320 200 C=1.-P(10)
0321 N=7
0322 300 N1=N+1
0323 N2=N1+1
0324 D(1)=D(1)+C*DER(NT4)
0325 D(2)=D(2)+C*DER(NT2)
0326 D(3)=D(3)+C*DER(NT5)
0327 ETA=P(N1)
0328 ET2=ETA*ETA
0329 ET3=ET2*ETA
0330 ET4=ET3*ETA
0331 AL=28.*(3.+ET2)/3.
0332 AL=SQRT(AL)
0333 AL3=AL*AL*AL
0334 BT=80.*(1.-ET2)/AL3
0335 B=BT*BT
0336 B=SQRT(1./B-1.)
0337 TB=ATAN(B)
0338 S=SIN(TB/3.)
0339 S2=S*S
0340 X(1)=PAR(4)/PAR(2)
0341 X(2)=1.+X(1)
0342 D(N)=(DER(2)+X(1)*DER(4)+X(2)*DER(6))*C
0343 X(1)=-.0064218+.6726094*ETA-1.280474*ET2+.6213284*ET3
0344 X(2)=-.0349219-.3137898*ETA+.3442737*ET2
0345 X(3)=-.204718-.016749*ETA+.0655737*ET2
0346 X(5)=-.0016084+.111821*ETA-.2043915*ET2+.0950364*ET3
0347 X(4)=-PAR(2)*ETA+.57735027*(80.+14.*BT*AL)/(AL3*BT*B*S2)
0348 X(6)=X(4)
0349 D(N1)=DER(NT1)*X(1)+DER(1)*X(2)
0350 DO 10 J=3,6
0351 10 D(N1)=(D(N1)+X(J)*DER(J))*C
0352 D(N2)=DER(NT3)*C
0353 RETURN
0354 END
0355 SUBROUTINE COPAR
0356 COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
0357 COMMON NTITL(20)
0358 COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
0359 IF(MC-2)10,20,20
0360 10 N=4

```

```

1      GO TO 30
2      20 N=7
3      30 N1=N+1
4      N2=N+2
5      PAR(NTERM)=.0653912*DTIME
6      PAR(NTERM-2)=P(2)
7      PAR(NTERM-3)=P(2)
8      PAR(NTERM-4)=P(1)
9      PAR(NTERM-5)=P(3)
10     ETA=P(N1)
11     ETA2=ETA*ETA
12     ETA3=ETA2*ETA
13     ETA4=ETA3*ETA
14     PAR(2)=P(N)
15     PAR(1)=.3729401-.0349219*ETA-.1566949*ETA2+.1147579*ETA3
16     PAR(5)=.1431807-.0016684*ETA+.0559105*ETA2-.0681305*ETA3+
17     C .0237591*ETA4
18     PAR(3)=.2659491-.004718*ETA-.0083745*ETA2+.0218579*ETA3
19     PAR(NTERM-1)=.2001756-.0064218*ETA+.3363047*ETA2-.4268248*ETA3+
20     C .1553321*ETA4
21     AL=1.-ETA2
22     BL=3.+ETA2
23     BT=7.87172*AL*AL/(BL*BL*BL)
24     BT=SQRT(1./BT-1.)
25     BT=ATAN(BT)
26     PAR(4)=PAR(2)*(1.7320508/TAN(BT/3.)-1.)/2.
27     PAR(6)=PAR(2)+PAR(4)
28     RETURN
29     END
30     SUBROUTINE MINV(ALPHA,N,DET)
31     DIMENSION ALPHA(11,11),IK(11),JK(11)
32     DET=1.
33     DO 100 K=1,N
34     AMAX=0.
35     21 DO 30 I=K,N
36     DO 30 J=K,N
37     IF(ABS(AMAX)-ABS(ALPHA(I,J)))24,24,30
38     24 AMAX=ALPHA(I,J)
39     IK(K)=I
40     JK(K)=J
41     30 CONTINUE
42     IF(AMAX)41,32,41
43     32 DET=0.
44     GO TO 140
45     41 I=IK(K)
46     IF(I=K)21,51,43
47     43 DO 50 J=1,N
48     SAVE=ALPHA(K,J)
49     ALPHA(K,J)=ALPHA(I,J)
50     ALPHA(I,J)=-SAVE
51     51 J=JK(K)
52     IF(J=K)21,61,53
53     53 DO 60 I=1,N
54     SAVE=ALPHA(I,K)
55     ALPHA(I,K)=ALPHA(I,J)
56     ALPHA(I,J)=-SAVE
57     60 ALPHA(I,J)=-SAVE
58     61 DO 70 I=1,N
59     IF(I=K)63,70,63
60     63 ALPHA(I,K)=-ALPHA(I,K)/AMAX
61     70 CONTINUE

```

```

21      DO 80 I=1,N
22      DO 80 J=1,N
23      IF (I=K)74,80,74
24      74 IF (J=K)75,80,75
25      75 ALPHA(I,J)=ALPHA(I,J)+ALPHA(I,K)*ALPHA(K,J)
26      80 CONTINUE
27      DO 90 J=1,N
28      IF (J=K)83,90,83
29      83 ALPHA(K,J)=ALPHA(K,J)/AMAX
30      90 CONTINUE
31      ALPHA(K,K)=1./AMAX
32      100 DET=DET*AMAX
33      DO 130 L=1,N
34      K=N-L+1
35      J=IK(K)
36      IF (J=K)111,111,105
37      105 DO 110 I=1,N
38      SAVE=ALPHA(I,K)
39      ALPHA(I,K)=-ALPHA(I,J)
40      110 ALPHA(I,J)=SAVE
41      111 I=JK(K)
42      IF (I=K)130,130,113
43      113 DO 120 J=1,N
44      SAVE=ALPHA(K,J)
45      ALPHA(K,J)=-ALPHA(I,J)
46      120 ALPHA(I,J)=SAVE
47      130 CONTINUE
48      140 RETURN
49      END
50      SUBROUTINE DROFZ(XH,YB,NE,XIM)
51      X=ABS(XB)
52      Y=ABS(YB)
53      IF (Y.LT.4.29 .AND. X.LT.5.33)GO TO100
54      XLAM=0
55      H=0
56      NC=0
57      NU=0
58      GOTO 200
59      100 S=(1.-Y/4.29)*SQRT(1.-X*X/28.41)
60      H=1.6*S
61      H2=H*2
62      NC=IFIX(23.*S)
63      NU=IFIX(21.*S)+9
64      XLAM=H2**NC
65      200 CONTINUE
66      IB=1
67      IF ((H.EQ.0.).OR.(XLAM.EQ.0.))IB=2
68      R1=0
69      R2=0
70      S1=0
71      S2=0
72      DO 300 N=NU,0,-1
73      XN=N+1
74      T1=Y+H+XN*R1
75      T2=X-XN*R2
76      C=0.5/(T1*T1+T2*T2)
77      R1=C*T1
78      R2=C*T2
79      IF ((H.LE.0.).OR.(N.GT.NC))GOTO 300
80      T1=XLAM+S1

```



```

0481      S1=R1*T1-R2*S2
0482      S2=R2*T1+R1*S2
0483      XLAN=XLAN/H2
0484 300  CONTINUE
0485      GOTO (400,500),IB
0486 400  CONTINUE
0487      RE=S1*1.128379167
0488      IF (Y.EQ.0.)RE=EXP(-X*X)
0489      XIM=S2*1.128379167
0490      RETURN
0491 500  CONTINUE
0492      RE=R1*1.128379167
0493      IF (Y.EQ.0.)RE=EXP(-X*X)
0494      XIM=R2*1.128379167
0495      RETURN
0496      END
0497      SUBROUTINE GAUSS(T,F)
0498      COMMON XDAT(250),XERR(250),P(11),D(11),PAR(12),DER(12),ERR(12)
0499      COMMON NTITL(20)
0500      COMMON NT,NL,NU,NTERM,NPAR,NBT,TEST,BKS,NFS,NF,DTIME,MODE,MC
0501      COMPLEX ZN,R,DWZN,DZN
0502      DATA B2/.70710667/,B3/1.128379/
0503      DATA A0/.3275911/,A1/.254829592/,A2/-.284496736/
0504      DATA A3/1.421413741/,A4/-1.453152027/
0505      DATA A5/1.061485429/
0506      NA=NT
0507      NT=(NTERM-6)/2
0508      NT5=NTERM-5
0509      NT4=NT5+1
0510      NT3=NT4+1
0511      NT2=NT3+1
0512      NT1=NT2+1
0513      TAU=PAR(NT2)
0514      B2TAU=B2*TAU
0515      TAUSQ=TAU*TAU
0516      DELT2=PAR(NT3)*PAR(NT3)
0517      T2=T*T
0518      BA=5.*PAR(NT2)
0519      DO 10 J=1,NTERM
0520 10  DER(J)=0.
0521      IF (T=BA)22,22,20
0522 22  CONTINUE
0523      Z0=B2TAU*PAR(NTERM)-B2*T/TAU
0524      T1=ABS(Z0)
0525      T1=1./(1.+A0*T1)
0526      PZ0=T1*(A1+T1*(A2+T1*(A3+T1*(A4+T1*A5))))
0527      IF (Z0.LT.0.)PZ0=2.*EXP(Z0*Z0)-PZ0
0528      PZ0L=-B3/PZ0+2.*Z0
0529      DO 100 J=1,NT
0530      IFR=2*J
0531      ISIG=IFR-1
0532      EPSIL=DELT2*TAUSQ*PAR(IFR)*PAR(IFR)
0533      RI=1./SQRT(1.+EPSIL)
0534      DRI=-RI*RI*RI*EPSIL
0535      ZNR=B2TAU*PAR(IFR)*RI
0536      ZNI=Z0*RI
0537      CALL DWQFZ(ZNR,ZNI,RE,XIM)
0538      ZN=CMPLX(ZNR,ZNI)
0539      W=CMPLX(RE,XIM)
0540      IF (ZNI)99,98,98

```

```

541 C----- NAO SE CALCULOU CONJG POIS QUEREMOS A PTE. REAL
542 99 W=CMPLX(2.,0.)*CEXP(-ZN*ZN)-W
543 RE=REAL(W)
544 XIM=AIMAG(W)
545 98 CONTINUE
546 DER(ISIG)=RI*RE/PZ0
547 DER(NT5)=DER(NT5)+PAR(ISIG)*DER(ISIG)
548 IF(NF-2)119,100,100
549 119 CONTINUE
550 PASIG=RI*PAR(ISIG)/PZ0
551 PASG1=PASIG*FZEL*RE
552 PASG2=PASIG*RE/RI
553 DWZN=CMPLX(-2.,0.)*ZN*W+CMPLX(0.,B3)
554 XR=B2TAU*(RI+DRI)
555 XI=DRI*Z0/PAR(IFR)
556 DZN=CMPLX(XR,XI)*DWZN
557 DER(IFR)=REAL(DZN)*PASIG+PASG2*DRI/PAR(IFR)
558 DZ0=-B2/TAU
559 XI=RI*DZ0
560 DZN=CMPLX(0.,XI)*DWZN
561 DER(NT4)=DER(NT4)+PASIG*REAL(DZN)-PASG1*DZ0
562 XI=DRI*Z0/PAR(NT3)
563 XR=B2TAU*PAR(IFR)*DRI/PAR(NT3)
564 DZN=CMPLX(XR,XI)*DWZN
565 DER(NT3)=DER(NT3)+PASIG*REAL(DZN)+PASG2*DRI/PAR(NT3)
566 DZ0=B2*(PAR(NTERM)+T/TAUSG)
567 XI=RI*DZ0+Z0*DRI/TAU
568 XR=B2*PAR(IFR)*(RI+DRI)
569 DZN=CMPLX(XR,XI)*DWZN
570 DER(NT2)=DER(NT2)+PASIG*REAL(DZN)-PASG1*DZ0+PASG2*DRI/TAU
571 DZ0=B2TAU
572 XI=DZ0*RI
573 DZN=CMPLX(0.,XI)*DWZN
574 DER(NTERM)=DER(NTERM)+PASIG*REAL(DZN)-PASG1*DZ0
575 100 CONTINUE
576 120 DER(NT5)=DER(NT5)+PAR(NT1)
577 DER(NT1)=1.
578 F=DER(NT5)*PAR(NT5)
579 DO 130 I=1,NTERM
580 130 DER(I)=PAR(NT5)*DER(I)
581 DER(NT5)=DER(NT5)/PAR(NT5)
582 NT=NA
583 RETURN
584 20 CONTINUE
585 DO 200 J=1,NT
586 IFR=2*J
587 ISIG=IFR-1
588 PAR2=PAR(IFR)*PAR(IFR)
589 PAR3=PAR2*PAR(IFR)
590 PAR4=PAR3*PAR(IFR)
591 EPSIL=DELTA2*TAUSQ*PAR2
592 RI=1./(1.+EPSIL)
593 RI2=RI*RI
594 RISQ=SQRT(RI)
595 DRI=-RI*RISQ*EPSIL
596 ARG=EPSIL*PAR(NTERM)*(T+.5*PAR(NTERM)*TAUSQ)*RI-
597 C .5*RI*PAR2*(TAUSQ+T2*DELTA2)
598 IF(ARG.LT.-20.)GO TO 210
599 E=EXP(ARG)
600 GO TO 211

```

```

0601 210 E=0.
0602 211 CONTINUE
0603 ANG=RI*PAR(IFR)*(T-PAR(NTERM)*TAUSQ)
0604 C=COS(ANG)
0605 S=SIN(ANG)
0606 DER(ISIG)=E*C*RISQ
0607 DER(NT5)=DER(NT5)+PAR(ISIG)*DER(ISIG)
0608 IF(NF=2)219,200,200
0609 219 CONTINUE
0610 PARIS=PAR(ISIG)*E
0611 DA1=RI2*(PAR(NTERM))*(T=.5*PAR(NTERM)*TAUSQ)-PAR(IFR)*(TAUSQ+
0612 C DELT2*T2))*RISQ+DRI/PAR(IFR)
0613 DA2=(1.-EPSIL)*(T-PAR(NTERM)*TAUSQ)*RI2*RISQ
0614 DER(IFR)=PARIS*(DA1*C-DA2*S)
0615 DA1=RI*(EPSIL*PAR(NTERM)-PAR2*DELT2*T)
0616 DA2=RI*PAR(IFR)
0617 DER(NT4)=DER(NT4)+PARIS*(DA1*C-DA2*S)*RISQ
0618 DA1=RISQ*(RI2*(PAR(NTERM))*(T=.5*PAR(NTERM)*TAUSQ)+PAR4*
0619 C TAUSQ*PAR(NT3)*(TAUSQ+DELT2*T2))-RI*PAR2*PAR(NT3)*T2)+
0620 C DRI/PAR(NT3)
0621 DA2=-2.*RI2*PAR3*PAR(NT3)*TAUSQ*(T-PAR(NTERM)*TAUSQ)*RISQ
0622 DER(NT3)=DER(NT3)+PARIS*(DA1*C-DA2*S)
0623 DA1=RISQ*(RI2*(PAR(NTERM))*(T=.5*PAR(NTERM)*TAUSQ)+PAR4*DELT2*
0624 C TAU*(TAUSQ+DELT2*T2))-RI*(EPSIL*PAR(NTERM)*PAR(NTERM)*TAU+
0625 C PAR2*TAU))+DRI/TAU
0626 DA2=RI2*(2.*PAR3*DELT2*TAU*(TAUSQ*PAR(NTERM)-T))-2.*RI*
0627 C PAR(NTERM)*TAU*PAR(IFR)
0628 DA2=RISQ*DA2
0629 DER(NT2)=DER(NT2)+PARIS*(DA1*C-DA2*S)
0630 DA1=EPSIL*RI*(T-PAR(NTERM)*TAUSQ)
0631 DA2=-RI*PAR(IFR)*TAUSQ
0632 DER(NTERM)=DER(NTERM)+PARIS*(DA1*C-DA2*S)*RISQ
0633 200 CONTINUE
0634 GO TO 120
0635 END
0636 END$
0637 ENDS
*** LIST END ***

```