

ESTUDO, POR CORRELAÇÃO ANGULAR
PERTURBADA, DO ÓXIDO DE HAFNIO
E DO HIDRETO DE HAFNIO

Olisia de Oliveira Damasceno

ESTUDO, POR CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA, DO ÓXIDO DE HÁFNIO
E DO HIDRETO DE HÁFNIO

Olisia de Oliveira Damasceno

TESE APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM FÍSICA.

Dezembro de 1975



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
30.000 - BELO HORIZONTE - M.G.

A presente tese, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.

Belo Horizonte, 30 de dezembro de 1975

Jésus de Oliveira
Jésus de Oliveira
ORIENTADOR
PRESIDENTE DA COMISSÃO

A Baudry
Andre Leon Baudry

Geraldo Matias Ribeiro
Geraldo Matias Ribeiro

de diazotização.

Com o nome José Isabel Vargas

de nome de família de Miguel.

Com o nome de Miguel

de nome de família

de nome de família

de nome de família

A nome José de Castro Mendes

e J. Lourenço a minha gratidão pela colaboração

na edição das medidas de difração de raios X.

A meus
pais

AGRADECIMENTOS

A Jêsus de Oliveira a minha gratidão pela orientação e estímulos recebidos diariamente.

Agradeço a Josê Israel Vargas pelas sugestões e apoio que tornaram este trabalho realizável.

A Geraldo Mathias Ribeiro o meu agradecimento pela honra de tê-lo entre os membros da Comissão Examinadora.

A André Baudry e Pierre Boyer o meu muito obrigada por toda a colaboração e incentivos recebidos.

Josê Domingos Fãbris, Josê Roberto Faleiro Ferreira e Armando Lopes de Oliveira, muito obrigada pelo trabalho de e - quipe.

A Maria Josê de Castro Mendes, Ewaldo Mello de Carvalho e J. Laugier a minha gratidão pela colaboração na realização e interpretação das medidas de difração de raios X.

Agradeço à Chefia do Departamento de Física pela infra-estrutura e ambiente propício ao trabalho.

O meu muito obrigada a todos os colegas que direta ou indiretamente deram a sua contribuição.

A realização deste trabalho sô foi possível graças ao apoio do C.N.Pq., C.A.P.E.S e COPERTIDE/UFMG.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - RESUMO DA TEORIA

1. A Correlação Angular	1
2. Correlação Angular Integral e Diferencial.....	3
3. Interação Quadrupolar Elétrica	4
4. Distribuição de Frequências	8
5. Interações Dependentes do Tempo	10

CAPÍTULO II - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

1. O Núcleo Sonda	15
2. A Aparentação	17
3. Tratamento de Dados	20
4. Ajuste de Curvas	21

CAPÍTULO III - O ÓXIDO DE HÁFNIO

1. Introdução	22
2. Amostras Utilizadas	26
3. Resultados Experimentais	29

CAPÍTULO IV - HIDRETO DE HÁFNIO

1. Introdução	37
2. Amostra Utilizada	39
3. Resultados Experimentais	41

CAPÍTULO V - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

1. O Óxido de Háfênio	57
2. Hidreto de Háfênio	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

R E S U M O

Neste trabalho estudamos, por correlação angular perturbada, utilizando como núcleo sonda o $^{181}\text{T}_a$, dois compostos de háfnio : o óxido de háfnio e o hidreto de háfnio.

O óxido de háfnio foi estudado na fase cúbica estabilizada pela adição de óxido de magnésio ou de cálcio como impureza. Observou-se a presença de uma interação quadrupolar forte, provavelmente devida à presença dos íons Mg^{2+} ou Ca^{2+} e de lacunas de oxigênio na vizinhança do Hf^{4+} . A comparação de medidas utilizando amostras marcada e irradiada após a síntese indicou, dentro da limitação experimental de nossa técnica, a não existência de efeitos de irradiação.

Medidas realizadas, em função de temperatura, no hidreto de háfnio na fase cúbica de faces centradas que corresponde a uma composição próxima da do $\text{HfH}_{1,7}$ revelam a presença de relaxação devida à difusão de hidrogênio, cujo tempo médio de salto seria de 10^{-11} s a 200°C . A comparação dos tempos de pulso obtidos por correlação angular com os relatados na literatura, medidos por ressonância nuclear magnética, indica a possível existência de dois processos de relaxação. Planejamos novas medidas a fim de controlar as hipóteses formuladas na interpretação dos nossos resultados.

R É S U M É

L'objet de ce travail est l'étude, par corrélation angulaire perturbée utilisant le ^{181}Ta comme noyau sonde, de deux composés de hafnium, l'oxyde et l'hydrure.

L'oxyde de hafnium a été étudié dans sa phase cubique stabilisée par addition d'oxyde de magnésium et de calcium. On peut observer la présence d'une forte interaction quadrupolaire, probablement due à la présence des ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} et des lacunes d'oxygènes au voisinage du Hf^{4+} . La comparaison des résultats obtenus en utilisant des échantillons marqués et d'autres irradiés après synthèse indique, dans les limites expérimentales de la technique utilisée, l'absence d'effet d'irradiation.

Les mesures réalisées en fonction de la température sur l'hydrure de hafnium dans une phase cubique à faces centrées (ce qui correspond à une composition voisine de $\text{HfH}_{1,7}$) montrent l'existence d'une relaxation due à la diffusion de l'hydrogène dont le temps moyen de saut serait de l'ordre de 10^{-11} s à une température de 200°C . La comparaison des temps de saut obtenus par corrélation angulaire avec ceux donnés par la littérature (qui furent obtenus par des mesures de résonance magnétique nucléaire) paraît mettre en évidence l'existence possible de deux processus de relaxation. Nous proposons de nouvelles mesures qui pourraient confirmer les hypothèses formulées dans l'interprétation de nos résultats.

CAPÍTULO I

RESUMO DA TEORIA

1. A correlação angular

A teoria geral da correlação angular foi desenvolvida por vários autores /19-20-21-22-23/. Apresentaremos apenas um sumário dos resultados que utilizaremos na interpretação de nossas medidas.

Consideremos um sistema de núcleos que, através da emissão, em cascata, de duas radiações eletromagnéticas sucessivas, γ_1 e γ_2 , passem do estado inicial, de momento angular I_i , a um estado final, de momento angular I_f , conforme se acha ilustrado na Figura I-1. Como o nível intermê-

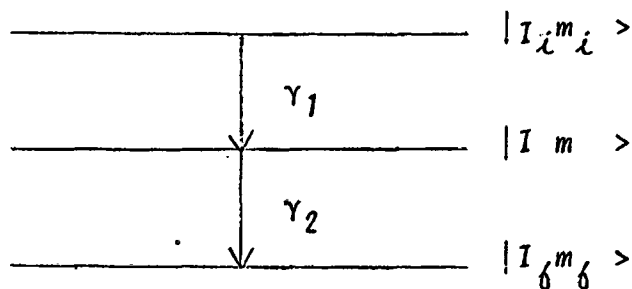


FIGURA I-1

diário, de momento angular I , tem todos os seus $2I + 1$ estados igualmente populados, a emissão da segunda radiação γ_2 será feita de maneira isotrópica. Entretanto, se desse conjunto de núcleos, selecionarmos aqueles que emitem a pri -

meira radiação γ_1 em uma direção fixa \vec{k}_1 , o nível intermediário não terá os seus estados igualmente populados e a segunda radiação será emitida segundo uma distribuição angular.

A função de correlação angular $W(\theta)$ mede a probabilidade de que γ_2 seja emitido na direção \vec{k}_2 se γ_1 foi emitido na direção \vec{k}_1 .

Se, durante o tempo em que o núcleo permanece no nível intermediário, ele não sofre a influência de nenhum campo extranuclear, a função de correlação angular denomina-se não perturbada e é dada por :

$$W(\theta) = \sum_k A_k^0 P_k(\cos \theta) \quad (1)$$

onde A_k^0 são fatores que caracterizam a natureza das transições, $P_k(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre e θ é o ângulo entre \vec{k}_1 e \vec{k}_2 . No caso de correlação angular direcional, que é o que consideraremos aqui, são não nulos os termos para os quais k é par. O valor máximo do índice k é fixado pelas regras de acoplamento de momento angular. Apesar de previstos teoricamente, os termos de ordem superior a 4 são desprezíveis e como $P_0(\cos \theta) = 1$, vem :

$$W(\theta) = A_0 + A_2 P_2(\cos \theta) + A_4 P_4(\cos \theta) \quad (2)$$

A presença de um campo perturbador extranuclear é expressa por um fator de atenuação $G_{kk'}^{uu'}(t)$, dado por:

$$G_{kk'}^{uu'}(t) = \sum_{m''m'''} \text{Coef. } \frac{1}{3J} \langle \text{Im} | U(t) | \text{Im}'' \rangle \langle \text{Im}' | U(t) | \text{Im}''' \rangle^* \quad (3)$$

onde $U(t)$ é o operador evolução associado ao hamiltoniano de interação H , tal que

$$i \hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} = H U(t) \quad (4)$$

O fator de atenuação $G_{kk'}^{uu'}$ (t) contém toda a informação a respeito da interação.

Para o caso de uma perturbação estática e para fonte policristalina pode-se mostrar que a função de correlação angular é dada por

$$W(\theta, t) = \sum_{k \text{ par}} A_k^0 G_k(t) P_k(\cos \theta) \quad (5)$$

com

$$G_k(t) = \sum_{nn'} (\text{fator geométrico}) \cos(E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar} \quad (6)$$

onde o fator geométrico deve ser calculado para cada valor de spin assim como para cada tipo de interação.

Das expressões 5 e 6 podemos ver que a função de correlação angular perturbada por uma interação estática se distingue daquela não perturbada por um fator oscilante com o tempo.

2. Correlação Angular Integral e Diferencial

Na presença de campo perturbador, a função de correlação angular é dependente do tempo e o tempo de resolução finito da aparelhagem pode alterar as medidas. Quando o tempo de resolução τ_R for muito maior do que a vida média do nível intermediário τ_N , o que se observa é uma média sobre todas as radiações independente do instante em que elas foram emitidas. Neste caso a função de correlação angular perturbada denomina-se integral (C.A.P.I.) e pode ser escrita:

$$W(\theta, \infty) = \frac{1}{\tau_N} \int_0^{\infty} e^{-t/\tau_N} W(\theta, t) dt \quad (7)$$

Se o tempo de resolução for menor do que a vida média do nível intermediário a correlação angular chama-se diferencial (C.A.P.D.).

A correlação angular perturbada diferencial só pode ser utilizada quando a vida média do nível intermediário τ_N é maior do que 10^{-9} s porque as técnicas atuais de detecção de radiação não permitem tempos de resolução inferiores a 10^{-9} s a não ser em detrimento da eficiência do detetor.

3. Interação Quadrupolar Elétrica

O hamiltoniano de interação entre o momento de quadrupolo nuclear e o gradiente de campo elétrico extra-nuclear no sítio do núcleo é dado por :

$$H = (4/5)\pi\Sigma(-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)}, \quad (8)$$

onde $T_q^{(2)}$ e $V_{-q}^{(2)}$ são tensores de segunda ordem representando respectivamente o momento de quadrupolo do núcleo e o gradiente de campo elétrico extra-nuclear.

Em um sistema de eixos principais XYZ, $V_{-q}^{(2)}$ é diagonal e suas componentes são tais que:

$$\begin{aligned} V_0^{(2)} &= 1/4 \sqrt{5/\pi} V_{ZZ} \\ V_{+1}^{(2)} &= 0 \\ V_{+2}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{XX} - V_{YY}) \end{aligned} \quad (9)$$

onde $V_{ij} = \partial^2 V / \partial i \partial j$ satisfaz à equação de Laplace ;

$$V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0 \quad (10)$$

As expressões (9) permitem-nos utilizar dois parâmetros que caracterizam perfeitamente o gradiente de campo elétrico, V_{ZZ} e η (fator de assimetria), sendo este último definido pela expressão seguinte :

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (11)$$

Se os eixos X, Y, Z são escolhidos de tal maneira que $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$, teremos :

$$0 \leq \eta \leq 1 \quad (12)$$

Se o gradiente de campo elétrico tiver simetria axial, isto é $V_{XX} = V_{YY}$ então $\eta = 0$ e o tensor gradiente de campo elétrico será dado por V_{ZZ} .

Pode-se mostrar que o tensor momento de quadrupolo se escreve em termos das componentes do spin nuclear e que o hamiltoniano de interação quadrupolar pode ser posto sob a forma /15/ :

$$H = \frac{e Q V_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left\{ 3 I_Z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (13)$$

onde Q é o momento de quadrupolo nuclear e e é a carga do elétron. O fator $\frac{e Q V_{ZZ}}{4I(2I-1)\hbar}$ é a frequência de interação quadrupolar ω_Q .

No caso de spin $5/2$, que é o que nos interessa, os valores próprios do hamiltoniano são as raízes da equação^{/28/} :

$$E^3 - 28E(\eta^2+3) + 160(\eta^2-1) = 0 \quad (14)$$

sendo E medido em unidades de $\omega_Q \hbar$.

Da expressão (14) obtêm-se 3 valores próprios duplamente degenerados^{/16 e 17/}. Em termos de frequência, pode-se escrever formalmente:

$$G_k(t) = \sum_n \sigma_{kn} \cos \omega_n(\eta) t \quad (15)$$

com

$$\omega_n = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{\hbar}$$

$$n = m^2 - m'^2 \text{ para } I \text{ inteiro}$$

$$n = \frac{1}{2} (m^2 - m'^2) \text{ para } I \text{ semi-inteiro}$$

onde σ_{kn} são coeficientes calculados e tabelados^{/18/}.

Para uma interação axial ($\eta=0$) as três frequências obtidas de (14) são harmônicas inteiras. A frequência fundamental, correspondente aos dois níveis mais próximos, é dada por :

$$\omega_0 = 3\omega_Q \text{ para } I \text{ inteiro}$$

$$\omega_0 = 6\omega_Q \text{ para } I \text{ semi-inteiro}$$

No caso em que $\eta \neq 0$ a diagonalização do hamiltoniano é feita numericamente e as frequências ω_n não são mais harmônicas. Entretanto é comum definir arbitrariamente uma frequência $\omega_0 = 3\omega_Q$ ou $6\omega_Q$, qualquer que seja o valor de η , e dar como resultado tal frequência.

Se a interação quadrupolar for axial ($\eta=0$) o fator de atenuação integral poderá ser escrito da seguinte forma, em se tratando de amostra policristalina:

$$G_k(\infty) = S_{k0} + \sum_{n=1}^3 S_{kn} \frac{1}{1+(n\omega_0\tau_N)^2} \quad (16)$$

No limite $(\omega_n\tau_N)^2 \rightarrow \infty$ teremos :

$$\{G_k(\infty)\} = S_{k0} \quad (17)$$

Se I é semi-inteiro, k é igual a 2 ou a 4 e virá :

$$S_{k0} = \frac{1}{2k+1} \quad (18)$$

O fator de atenuação diferencial, para uma interação axial ($\eta=0$) e para fonte policristalina pode ser posto sob a forma :

$$G_k(t) = \frac{1}{2k+1} + \sum_{n \neq 0} S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (19)$$

Nas expressões (16) e (19) aparece uma parcela que nunca se anula, por mais forte que seja a interação. Tal parcela denomina-se termo de caroço duro e permite-nos concluir que a correlação angular não pode ser completamente destruída por uma perturbação estática orientada ao acaso. Em se tratando de correlação angular integral, o termo de caroço duro nos fornece o limite mínimo do valor do fator de atenua -

ção. Podemos notar, a partir da expressão (19) que, no caso de correlação angular diferencial, o fator de atenuação oscila em torno do termo de caroço duro. O mesmo ocorre para $\eta \neq 0$.

4. Distribuição de Frequências

Até aqui, estamos supondo que o gradiente de campo elétrico que interage, com o momento de quadrupolo nuclear é o mesmo para todos os núcleos. Entretanto, impurezas e defeitos da rede bem como o recuo do átomo pela emissão do primeiro raio γ da cascata podem provocar variações no gradiente de campo elétrico. Estas variações podem ser traduzidas por uma distribuição de frequências de interação $P(\omega_n - \omega_0)$ que modula $W(\theta, t)$ ^{/17-29/}. Tal distribuição é caracterizada por uma largura relativa $\delta = \frac{\sigma}{\omega_0}$, onde σ é o desvio padrão e ω_0 é o valor central da distribuição.

Para um cristal cúbico, em que os defeitos e impurezas dão lugar a interações quadrupolares, Cohen e Reif^{/19/} mostraram que para concentração forte de defeitos a distribuição é gaussiana e para concentração fraca ela é lorentziana. Para chegar a estas conclusões eles supuzeram que:

- a) o gradiente resultante sobre um dado núcleo é a superposição linear das contribuições dos defeitos individuais ;
- b) os defeitos são distribuídos ao acaso sobre os sítios de defeitos.

Levando-se em conta a distribuição de frequências, o fator de atenuação $G_K(t)$ deverá ser corrigido colocando-se :

$$\langle G_k(t) \rangle_\omega = \int G_k(t) P(\omega - \omega_0) d\omega \quad (20)$$

No caso em que $P(\omega - \omega_0)$ puder ser considerada lorentziana :

$$P(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{\lambda^2 - (\omega - \omega_0)^2} \quad (21)$$

virá

$$\langle G_k(t) \rangle_\omega = \sum_n \sigma_{kn} e^{-\delta \omega_n t} \cos \omega_n t \quad (22)$$

onde $\delta \omega = \lambda$ é a largura a meia altura da distribuição.

Se $P(\omega - \omega_0)$ for gaussiana :

$$P(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\delta \omega \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2 \omega_0^2}} \quad (23)$$

tem-se

$$\langle G_k(t) \rangle_\omega = \sum_n \sigma_{kn} e^{-\frac{\delta^2 \omega_n^2 t^2}{2}} \cos \omega_n t \quad (24)$$

Como já salientamos, o tempo de resolução da aparelhagem também influi no valor do coeficiente $G_k(t)$. Seja $P(t-t')$ a probabilidade de que certo acontecimento que se passa no instante t seja registrado como tendo ocorrido no instante t' . A função $P(t-t')$ pode ser considerada como uma gaussiana :

$$P(t-t') = \frac{1}{\tau \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-t')^2}{2\tau^2}} \quad (25)$$

onde τ é a largura da distribuição. Incluindo-se a correção do tempo de resolução obtem-se :

$$\langle G_k(t) \rangle_{\omega, \tau} = \sum \sigma_{kn} e^{-\frac{\omega_n^2 \tau^2}{2}} e^{-\delta \omega_n t} \cos \omega_n(\eta) t, \quad (26)$$

para o caso em que $P(\omega_n - \omega_0)$ for lorentziana e

$$\langle G_k(t) \rangle_{\omega, \tau} = \sum_n \sigma_{kn} e^{-\frac{\omega_n^2 \tau^2}{2}} e^{-\frac{\delta^2 \omega_n^2 t^2}{2}} \cos \omega_n(\eta) t \quad (27)$$

se $P(\omega_n - \omega_0)$ for gaussiana.

As expressões 22 e 26 mostram que o tempo de resolução finito da aparelhagem produz uma atenuação constante na amplitude das oscilações de $G_k(t)$ enquanto que a distribuição de frequências produz uma atenuação dependente do tempo.

5. Interações dependentes do tempo

Os campos responsáveis pelas interações hiperfinas às quais o núcleo está submetido podem variar com o tempo originando diferentes processos de relaxação. Estas flutuações podem ser caracterizadas pelo tempo de correlação τ_C que é tal que para qualquer tempo $t > \tau_C$ o estado ocupado pelo núcleo independe do estado que ele ocupava em $t=0$. O cálculo dos efeitos da flutuação temporal nos campos de interação nuclear sobre a função de correlação angular pode ser feito segundo dois modelos. Um deles, com validade restrita apenas para o caso em que $\tau_C \ll \tau_N$, usa a teoria da perturbação de 1ª ordem enquanto que o outro modelo, válido para qualquer valor de τ_C , lança mão de teorias estocásticas.

Andrade e outros ^{/36/} obtiveram a expressão para o fator de perturbação $G_k(t)$ no caso de um núcleo de

spin semi-inteiro cujo momento de quadrupolo interage simultaneamente com gradiente de campo elétrico estático e dinâmico. Eles se basearam na teoria de Bloch-Wagness-Redfield obtendo-se a expressão abaixo, válida para o caso de amostra policrystalina :

$$G_k(t) = e^{-\lambda_k t} \{S_{k0} + \sum_{n \neq 0} S_{kn} \cos \omega_n(\eta)t\} \quad (28)$$

Quando o processo de relaxação é isotrópico e não existe interação estática Abragam e Pound^{/37/} mostraram que :

$$G_k(t) = e^{-\lambda_k t} \quad (29)$$

A teoria da perturbação estocástica na correlação angular baseada no modelo de Blume foi desenvolvida por Winkler e Gerdau^{/10/}. Neste modelo considera-se que o núcleo está sujeito a uma interação que assume, ao acaso, em função do tempo um número finito de formas possíveis, V_1, V_2, \dots, V_n . Desta forma, o Hamiltoniano poderá ser escrito :

$$H(t) = \sum_j V_j f_j(t) \quad (30)$$

onde o conjunto de funções $\{f_j(t)\}$ é tal que :

$$f_a(\tau) = 1 \quad \text{e} \quad f_{j \neq a}(\tau) = 0,$$

isto é, em um dado instante uma das funções vale 1 e as outras zero.

Supondo-se que a probabilidade $P_{a \rightarrow b}(\tau_1, \tau_2)$ de se encontrar o sistema em um instante τ_2 no estado b se em $\tau_1 \leq \tau_2$ ele estava no estado a.

(1) é independente da "história" isto é dos estados pelos quais passou o sistema antes de τ_1

(2) depende somente do intervalo de tempo $t = \tau_2 - \tau_1$, pode-se mostrar que o fator de perturbações para fonte policristalina é dado por :

$$G_k(t) = \sum_{m_1 m_2} (-1)^{2I + m_1 + m_2} (\text{fator geométrico}) \times$$

$$\sum_{ab} P_a (b m_2 m_2' | \exp \{ (-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^x + \hat{R})t \} | a m_1 m_1') \quad (31)$$

onde

$$(b m_2 m_2' | \hat{R} | a m_1 m_1') = \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1' m_2'} W_{a \rightarrow b}$$

$$(a m_2 m_2' | \hat{R} | a m_1 m_1') = -\delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1' m_2'} \sum_b W_{a \rightarrow b}$$

$$(b m_2 m_2' | \hat{H} | a m_1 m_1') = \delta_{ab} (m_2 m_2' | V_a^x | m_1 m_1')$$

Sendo $W_{a \rightarrow b}$ a probabilidade de transição por unidade de tempo.

A matriz que aparece em (31) não é hermitiana. Portanto os autovalores são geralmente complexos. Definindo-se os autovalores por :

$$(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^x + \hat{R}) | M_q \rangle = (-\lambda_q + i \omega_q) | M_q \rangle$$

$$\langle N_q | (-\frac{i}{\hbar} \hat{H} + \hat{R}) = (-\lambda_q + i \omega_q) \langle N_q |$$

pode-se chegar a :

$$G_k(t) = \sum_{m_1 m_2} (-1)^{2I+m_1+m_2} (2k+1) \cdot (\text{fator geométrico})$$

$$\times \sum_{ab} \sum_q P_a(b, m_2, m_2' | Nq) (Mq | a, m_1, m_1') e^{(-\lambda_q + i\omega_q)t} \quad (32)$$

que consiste de um número de funções trigonométricas amortecidas exponencialmente.

A expressão para $G_k(t)$ obtida a partir do modelo estocástico contém aquela obtida por Abragam e Pound como um caso especial caracterizado por :

(1) Existem n diferentes estados possíveis mas a natureza e a intensidade dos campos hiperfinos correspondentes são os mesmos, apenas a direção varia .

(2) Em média, a interação se anula

$$\sum_j P_j V_j = 0$$

(3) As probabilidades de transição são iguais

$$W_{a \rightarrow b} = W \quad \text{para } a \neq b$$

$$\gamma_a = (n-1) W$$

onde $\frac{1}{\gamma_a} = \tau_a$ é a vida média do estado estocástico correspondente.

Com estas suposições chega-se a :

$$G_k(t) \cong e^{-\lambda_k t}$$

Para o caso de interação elétrica a constante de atenuação λ_k é dada por :

$$\lambda_k = \frac{3}{5} \frac{1}{n w} \left[\frac{e Q V_{ZZ}}{4 I (2I-1)\hbar} \right]^2 k(k+1) \{4I(I+1) - k(k+1) - 1\}$$

que concorda com a fórmula de Abragam e Pound se substituirmos o tempo de correlação por $\frac{1}{n w}$.

CAPITULO II

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

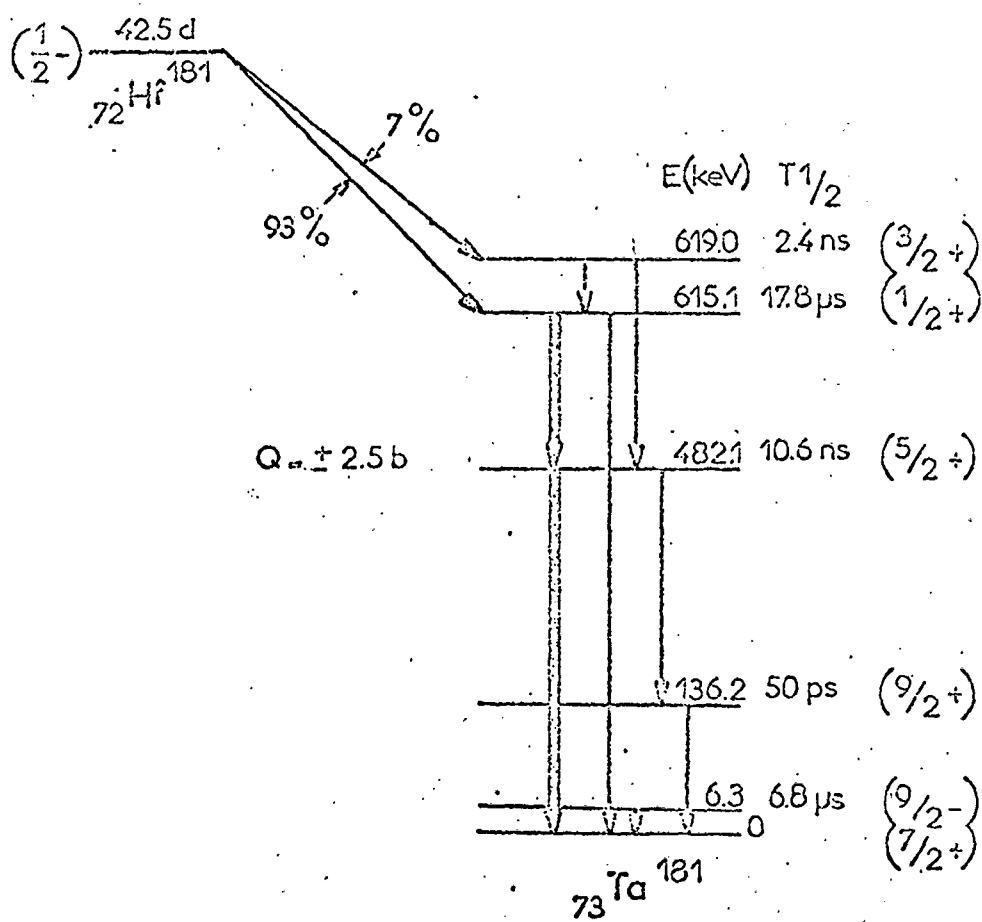
1. O núcleo sonda

Em nosso trabalho utilizamos a cascata 133-482 kev do núcleo de ^{181}Ta , cujo esquema de decaimento, a partir do ^{181}Hf está ilustrado na Fig. II-1. Pode-se ver pela figura que tanto a radiação de 136 kev quanto a de 133 kev são coincidentes com a de 482 kev. À primeira vista, isto pode parecer um problema uma vez que detetores do tipo NaI não discriminam as duas radiações. Entretanto, como a cascata correspondente à emissão da radiação de 136 kev é alimentada com apenas 7% e aquela correspondente à emissão de γ de 133 kev com 93%, pode-se mostrar que o erro, proveniente desta mistura, no cálculo da anisotropia não ultrapassa a 3%.

O háfnio natural contém boa quantidade do isótopo ^{180}Hf , a partir do qual se produz ^{181}Hf , por reação (n,γ) , alcançando-se atividade suficiente com poucas horas de irradiação.

O nível intermediário do núcleo de ^{181}Ta possui spin igual a 5/2 e o valor de sua vida média ($\tau_N=15,5\text{ns}$) o torna propício à medidas de correlação angular diferencial. Além disto seus parâmetros de correlação angular não perturbada são bem conhecidos /39/ :

Fig. (II-1)

ESQUEMA DE DESINTEGRAÇÃO DO ^{181}Hf 

$$A_2^0 = -0,285 \pm 0,005$$

$$A_4^0 = -0,07 \pm 0,01$$

2. A aparelhagem

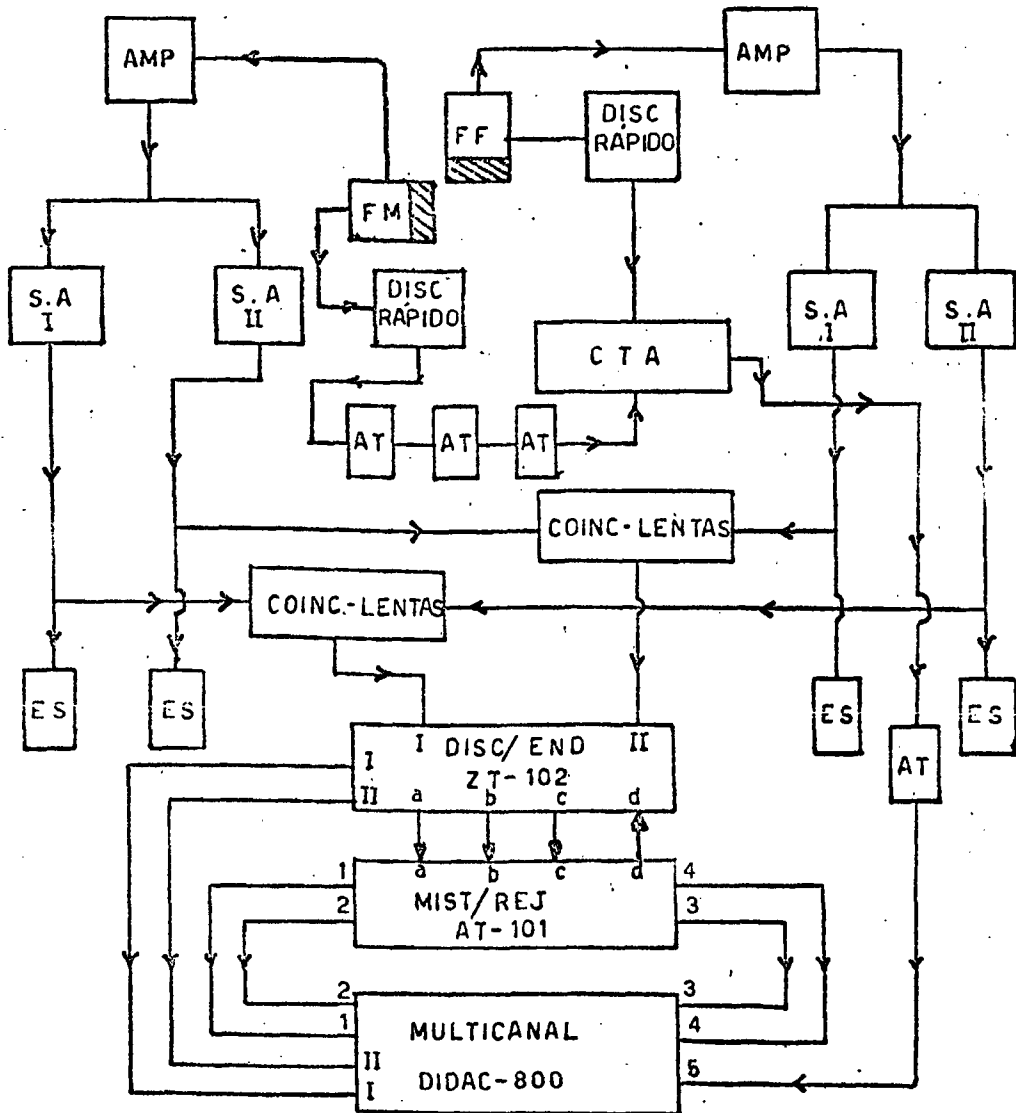
A Figura II-2 representa o esquema da montagem usada em nossas medidas. Para uma descrição mais detalhada veja a referência ¹²⁴. Utilizamos dois detetores de NaI(Tl) acoplados a duas fotomultiplicadoras Radiotechnique 56 DVPO3, uma fixa (F.F.) e a outra móvel (F.M.). Os cristais de NaI (Tl) têm 38mm de diâmetro e a espessura de um deles é de 38mm enquanto que a do outra é de 50mm. O poder de resolução de ambos é de 6,9%, para a radiação de 662 kev do ¹³⁷Cs. A eletrônica associada é do tipo convencional "rápido-lento".

Nosso dispositivo experimental nos permite realizar 2 medidas simultâneas. (Coincidência entre 133kev do detetor fixo e 482 kev do móvel e entre 428 kev do fixo e 133 kev do móvel).

A posição dos detetores é alternada entre 180° e 90° a cada duas horas (em média) e os espectros de coincidência são analisados por um multicanal Didac-800 da Intertechnique e gravados em fita magnetica utilizando-se o módulo R.G.23. Quando se obtém estatística suficiente (cerca de 4 dias) todas as medidas relativas a um mesmo ângulo são somadas.

O valor do tempo de resolução é obtido utilizando-se os γ de aniquilamento de pares positron-eletron de fonte padrão de sódio 22. A Figura II-3 mostra uma das curvas de resolução em tempo de nossa aparelhagem. A largura a meia altura dessas curvas é sempre da ordem de 3 ns.

FIGURA II-2
DIAGRAMA EM BLOCO DA MONTAGEM



LEGENDA

FM - Fotomultiplicadora móvel

FF - Fotomultiplicadora fixa

S.A. I - Seletor de amplitudes 133 KeV

S.A. II - Seletor de amplitudes 482 KeV

ES - Escalas

AT - Atrasadores

C.T.A - Conversor de tempo em amplitude

DISC/END Discriminador-Endereçador } Conjunto AP 17

MIST/REJ - Misturador- Rejeitador }

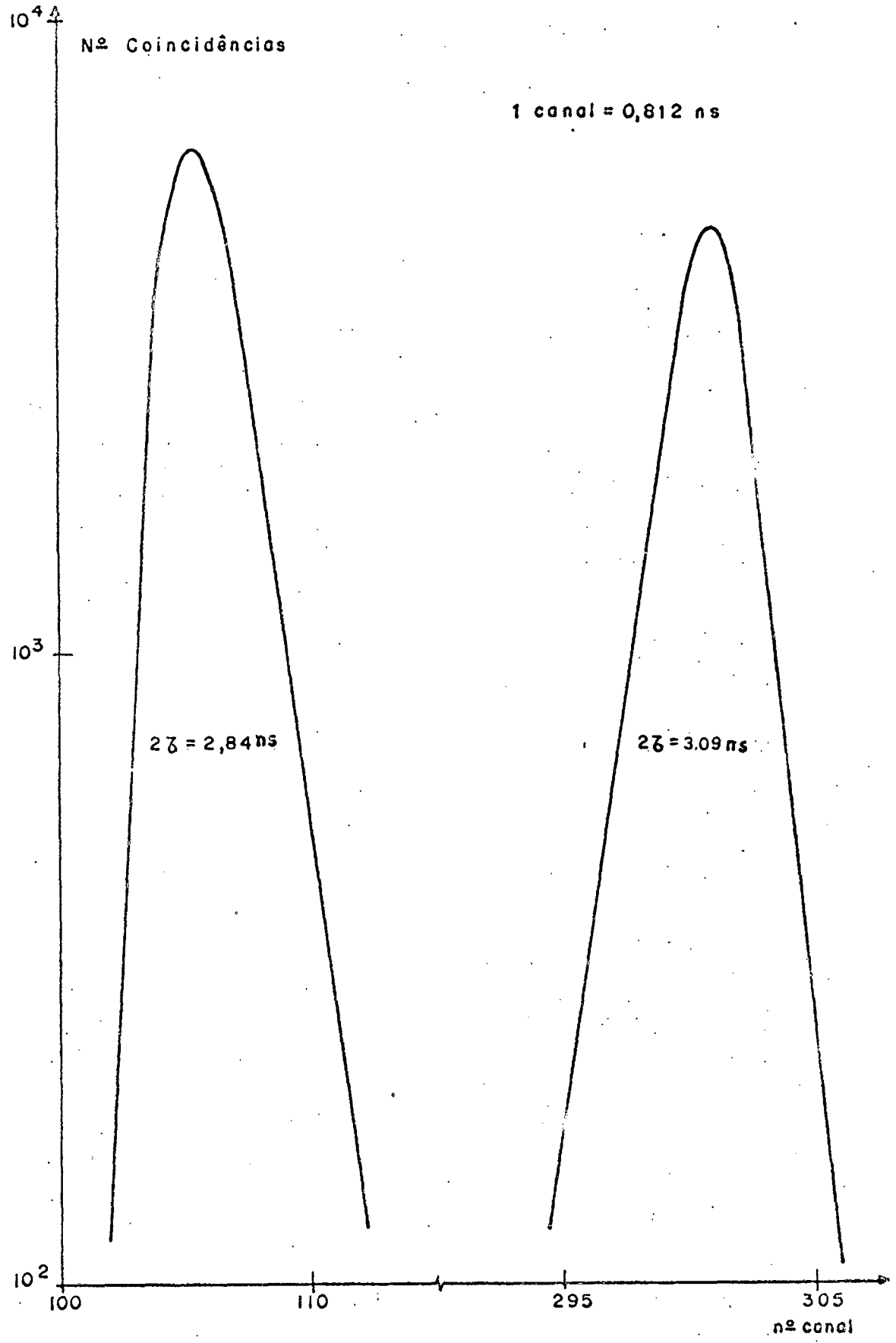


Fig. II-3
CURVAS DE RESOLUÇÃO DA APARELHAGEM (espectro 1 e espectro 2)

3. Tratamento de dados

As coincidências totais C.T. são constituídas de coincidências verdadeiras C.V. (γ_1 e γ_2 provenientes de um mesmo núcleo) e de coincidências fortuitas C.F. (γ_1 e γ_2 provenientes de núcleos diferentes). A fim de eliminar as coincidências fortuitas calcula-se

$$CV(\theta, t) = CT(\theta, t) - CF(\theta, t)$$

Com o objetivo de corrigir os erros provenientes da centralização da fonte e de seu decaimento radioativo no cálculo da anisotropia dada por

$$A(t) = \frac{CV(180^\circ) - CV(90^\circ)}{CV(90^\circ)}$$

define-se o fator :

$$\alpha = \frac{N_{90}}{N_{180}}$$

onde N representa a contagem total durante o tempo de medida.

A expressão para a anisotropia corrigida pelo fator α pode ser escrita :

$$A(t) = \frac{\alpha CV(180^\circ) - CV(90^\circ)}{CV(90^\circ)}$$

onde

$$CV(\theta) = a_0 \times \epsilon_1 \times \epsilon_2 W(\theta) e^{-\lambda t}$$

em que a_0 é a intensidade da fonte e ϵ_i a eficiência do detetor i (incluindo o ângulo sólido subtendido pelo detetor i)

Como no caso do núcleo de hâfnio, $A_4(t)$ é desprezível comparado com $A_2(t)$, pode-se mostrar que

$$A_2(t) = \frac{2 A(t)}{3+A(t)}$$

Os cálculos de $A(t)$ e $A_2(t)$ são realizados em um computador HP 2100A do ICEX/UFMG com programas de autoria de J.D. Fabris.

4. Ajuste de curvas

Para ajustar as curvas teóricas às experimentais faz-se variar os parâmetros ω_0, η, δ e λ e escolhe-se o conjunto de valores que otimizam o χ^2 definido por :

$$\chi^2 = \sum_i \{ A_2(t_i)_{\text{exp}} - A_2^0 \times \langle G_2(t_i) \rangle_{\tau} \}^2 P_i$$

(t_i é o tempo correspondente ao canal numero i)

onde

$$P_i = \frac{1}{\{\Delta A_2(t_i)_{\text{exp}}\}^2}$$

A otimização do χ^2 é feita pelo computador IBM/360 do Centro de Computação da UFMG utilizando-se programas que nos foram cedidos pelo Grupo de Correlação Angular da Universidade de Grenoble.

CAPITULO III

O ÓXIDO DE HÁFNIO

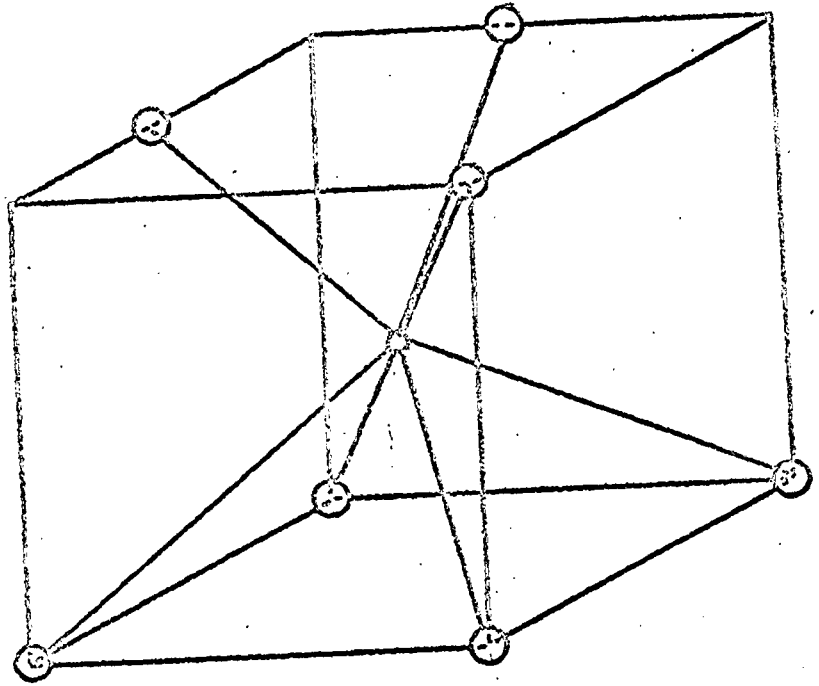
1. Introdução

O óxido de háfnio é um refratário com ponto de fusão a 2900°C e pode apresentar-se em tres variedades cristalinas; monoclínica, tetragonal e cúbica ^{/1e32/}. A fase monoclínica é estável à temperatura ambiente e a fase tetragonal aparece acima de 1500°C . Estas duas fases têm estruturas relacionadas àquela da fluorita (Figura III-1) com uma coordenação 7 para o háfnio, o que implica em defeito de estequiometria ^{/32/}. Finalmente, a 2700°C o óxido de háfnio adota a estrutura da fluorita cúbica.

A estrutura lacunar da fase monoclínica permite a estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente pela adição de impurezas com raio atômico apropriado (Ca, Mg, Y) ^{/13/}.

A estabilização é muito importante em cerâmica uma vez que elimina os problemas de ruptura relacionados com a transição de fase.

A fase cúbica estabilizada apresenta-se sob a forma de uma solução sólida cristalizada numa estrutura do tipo da fluorita cúbica em que o ion Hf^{4+} ocupa a posição do



○ Hf
⊙ ○

Fig. III.1

cálcio e os íons de oxigênio e dos fluors. No processo de estabilização os íons Mg^{2+} ou Ca^{2+} ocupam, de maneira estatística, as posições do Hf^{4+} (Figura III-2). Além disso, o háfnio tem coordenação 8, que não é aceita pelo íon da impureza em substituição. Existem então lacunas de oxigênio distribuídas estatisticamente na rede da solução sólida ^{/30 e 25/}.

Na fase monoclínica, o óxido de háfnio já foi objeto de vários estudos por correlação angular perturbada. A primeira medida de C.A.P.D., no óxido de háfnio, foi realizada por Salomon ^{/8/} usando uma amostra considerada cúbica. Ele encontrou uma interação forte, reduzindo $G_2(t)$ a zero em cerca de 5 nanosegundos. Este resultado foi interpretado como sendo a consequência de uma interação dependente do tempo devida a efeitos de ionização do átomo de háfnio pelo decaimento β .

Posteriormente, Gerdau ^{/11/}, Marest ^{/9/} / Gardner e Prestwich ^{/12/} e Oliveira ^{/13/} realizaram medidas de correlação angular perturbada diferencial em amostra de óxido de háfnio na fase monoclínica. Todos eles constataram a presença de interação quadrupolar estática pura, com valores para o gradiente de campo elétrico que concordam entre si. Os valores de δ não são estritamente comparáveis, mas justifica-se a não concordância pelo fato de que as amostras eram de origem diferentes e tiveram recozimento diferentes. O desacordo entre os valores do parâmetro de assimetria não foi explicado ^{/13/}. Resultados obtidos recentemente por Jeshurum e Arad ^{/14/} concordam com os anteriores.

Apesar de inúmeros trabalhos realizados até hoje por meio de várias técnicas, pouco se sabe ainda a respeito da estrutura local dos óxidos de háfnio e de zircônio na sua fase cúbica estabilizada. Vê-se então que as informações obtidas por técnicas hiperfinas podem levar a uma

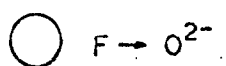
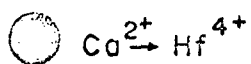
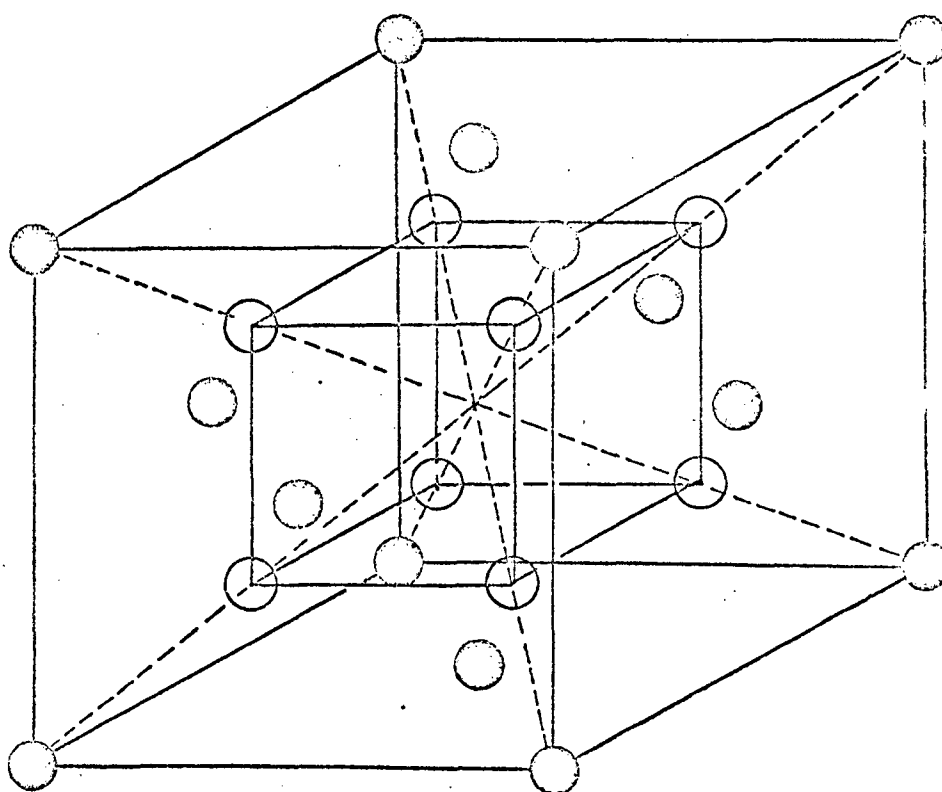


FIGURA III-2 - Estrutura do óxido de háfnio na fase cúbica estabilizada

melhor compreensão do comportamento local destes sistemas. A correlação angular perturbada é especialmente bem adaptada ao estudo das interações hiperfinas neste composto uma vez que se pode usar como sonda nuclear o ^{181}Ta que é bastante apropriado para esta técnica, alimentado por decaimento β^- a partir do ^{181}Hf .

2. Amostras utilizadas

Utilizamos, em nosso trabalho, várias amostras de óxido de háfnio. A primeira delas, de procedência comercial e vendida como estabilizada na fase cúbica, contém 5% de CaO . Todavia a difração de raios-X revelou simplesmente a presença de uma pequena fração duma fase não identificada juntamente com a presença maciça da fase monoclinica (Figura III-3).

As outras amostras foram estabilizadas na fase cúbica através da adição de CaO e de MgO . Preparamos amostras marcadas e irradiadas após a síntese. As sínteses foram feitas a partir do oxiclureto de háfnio e do clureto de magnésio ou de cálcio, seguindo-se receita fornecida por Auric /3 e 26/. Após cada síntese realizamos medidas de difração de raios-X que sempre indicaram que nossas amostras haviam sido estabilizadas na fase cúbica. A Figura III-4 mostra uma das curvas de difração de raios-X.

Figura III-3 Difração de raios-X, à temperatura ambiente, para o $\text{HfO}_2 + 5\% \text{CaO}$

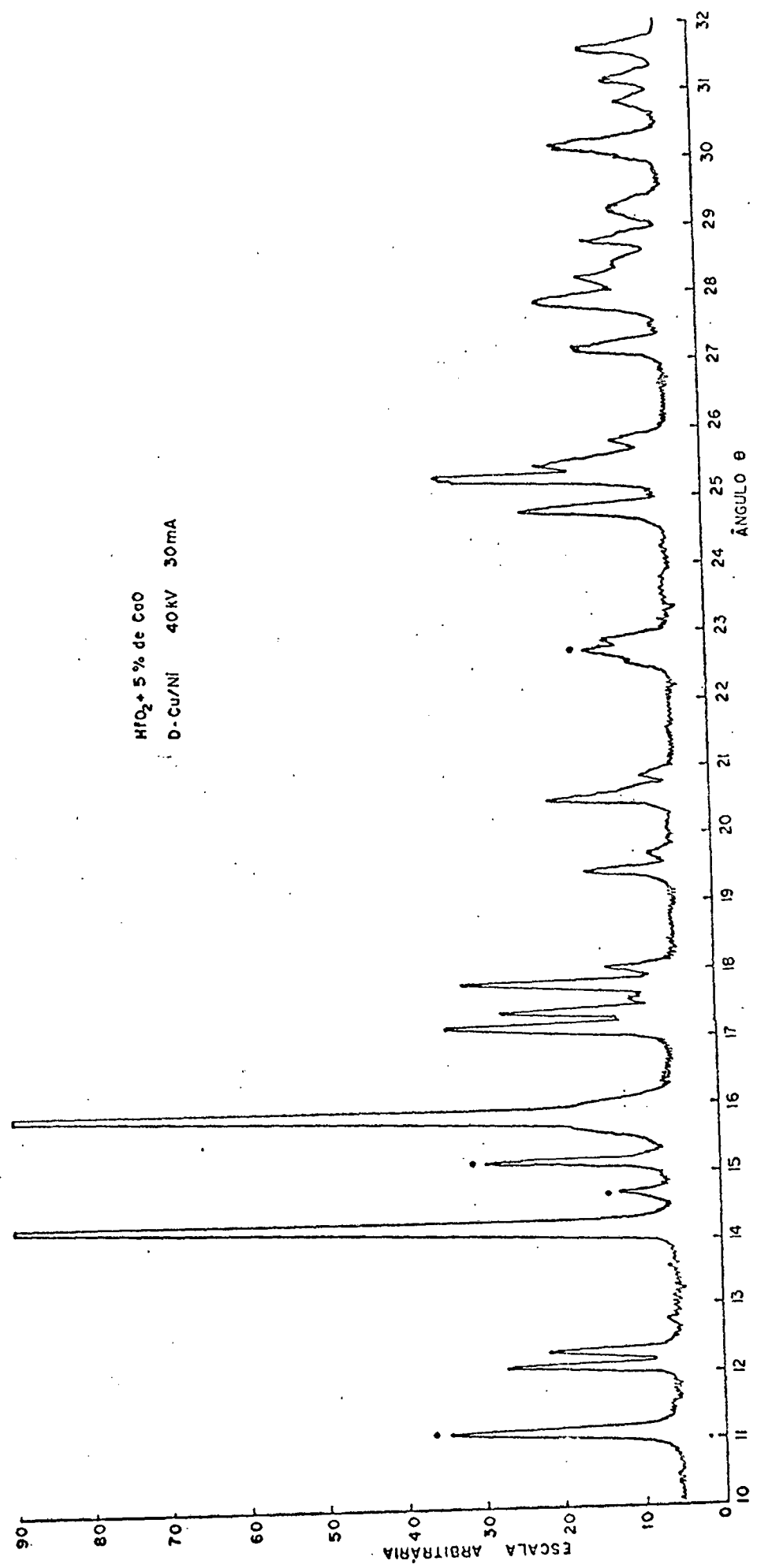
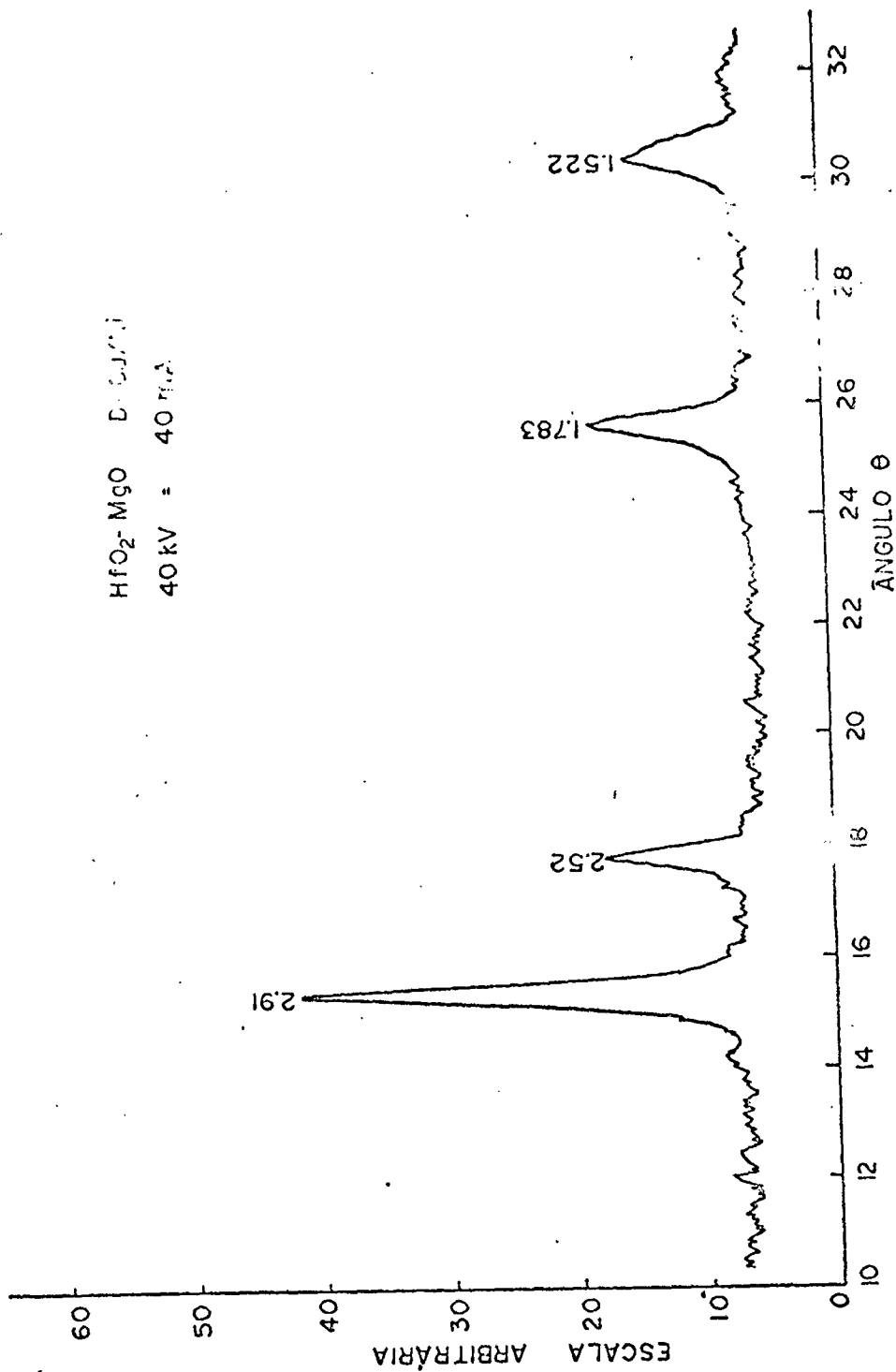


Figura III-4 Difrração de raios-X, à temperatura ambiente, para o óxido de háfnio estabilizado na fase cúbica.



3. Resultados experimentais

A Figura III-5 mostra a variação do coeficiente de perturbação da correlação angular, $A_2(t) = A_2^{OG_2}(t)$ da cascata 133 - 482 keV do $^{181}\text{T}_a$, com o tempo para a amostra nº 1, que contém HfO_2 monoclinico e uma fase não identificada. A linha tracejada representa ajuste supondo uma interação quadrupolar estática única. Embora o ajuste não seja muito bom ($\chi^2 = 84$ para 29 graus de liberdade) a frequência de interação quadrupolar, ω , o parâmetro de assimetria, η , e a largura da distribuição de frequências, δ , que caracterizam essa interação estão de acordo com aqueles obtidos em trabalhos anteriores para a fase monoclinica (Tabela III-1). Um ajuste satisfatório ($\chi^2 = 49$, para 25 graus de liberdade) foi obtido considerando-se a possibilidade do núcleo de $^{181}\text{T}_a$ ocupar dois sítios distintos na rede. Os parâmetros característicos de um dos sítios são compatíveis com aqueles obtidos para a fase monoclinica enquanto que o outro, entrando numa proporção de 8%, apresenta uma frequência relativamente baixa.

As Figuras III-6 e III-7 representam a variação do coeficiente de perturbação da correlação angular, $A_2(t)$, com o tempo para o óxido de háfnio estabilizado na fase cúbica pela adição de MgO usando amostra marcada (Figura III-6) e irradiada após a síntese (Figura III-7). A Figura III-8 representa a variação do mesmo coeficiente para o óxido de háfnio estabilizado com óxido de cálcio. Finalmente na Figura III-9 temos o resultado de medida realizada à temperatura próxima da do nitrogênio líquido, usando amostra irradiada após a síntese. Os ajustes das curvas teóricas às experimentais foram feitos considerando-se uma única interação quadrupolar e os parâmetros característicos estão mostrados na tabela III-2. Notamos, em todos os casos, a presença de uma distribuição de frequências bastante elevada centrada numa frequência bem alta.

Figura III-5 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o $\text{HfO}_2 + 5\% \text{CaO}$

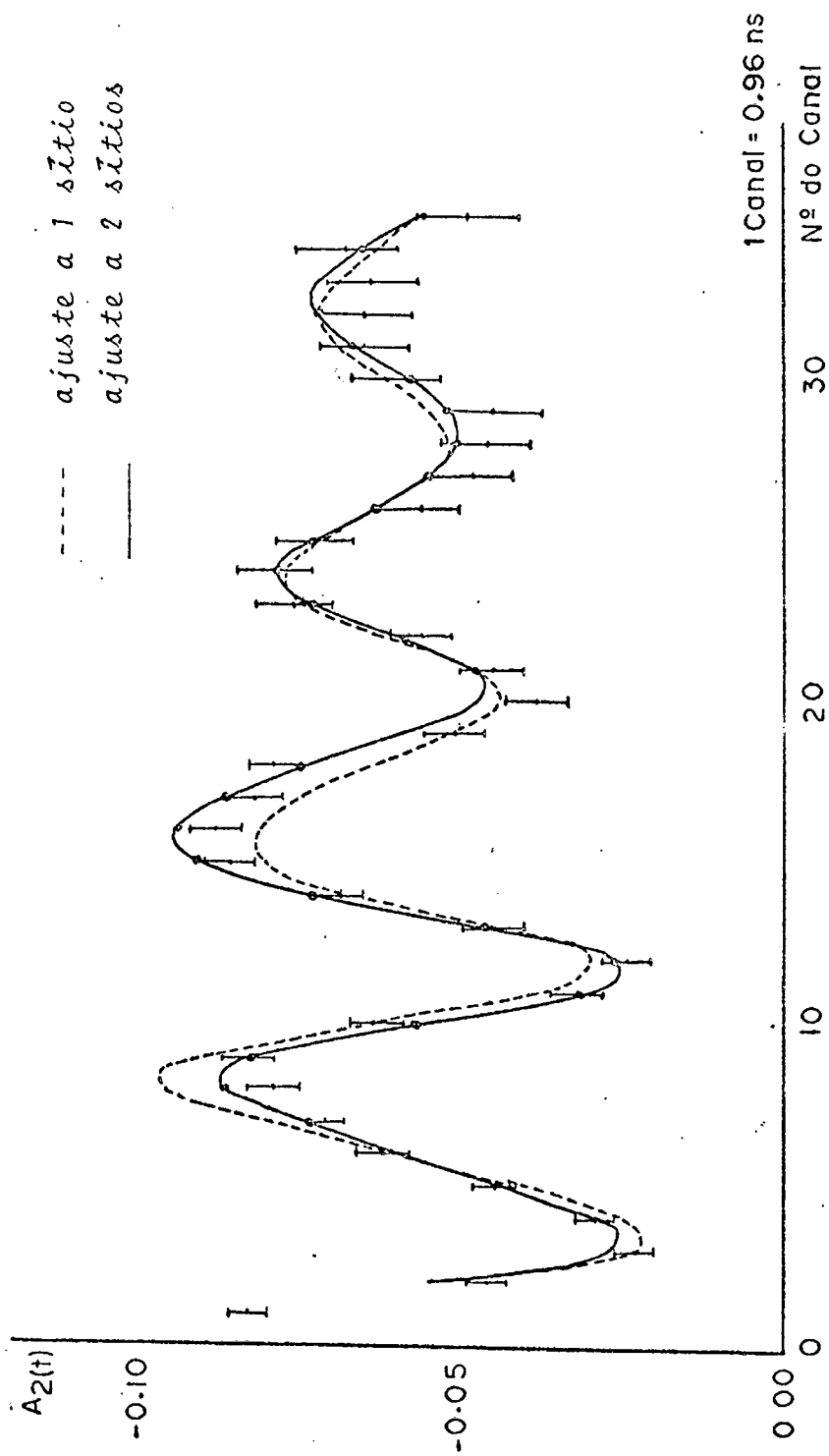


TABELA III-1 (óxido de háfnio na fase monoclinica)

AUTORES	Nº DE SÍTIOS	η	δ	$V_{ZZ} (10^{18} \text{ V/cm}^2)$
Marest (1966)	1	-	-	$1,35 \pm 0,12$
Gerdau	1	$0,35 \pm 0,03$	$0,035 \pm 0,00$	$1,32 \pm 0,06$
Gardner e Prestwich	1	$0,28 \pm 0,03$	-	$1,31 \pm 0,06$
Oliveira	1	$0,15 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,02$	$1,33 \pm 0,07$
Este trabalho (HfO ₂ + 5%CaO)	1	$0,37 \pm 0,02$	$0,070 \pm 0,005$	$1,25 \pm 0,02$
	2	92%	$0,067 \pm 0,002$	$1,23 \pm 0,02$
		8%	~ 0	$0,41 \pm 0,04$

Figura III-6 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o óxido de háfnio estabilizado marcado, com óxido de magnésio.

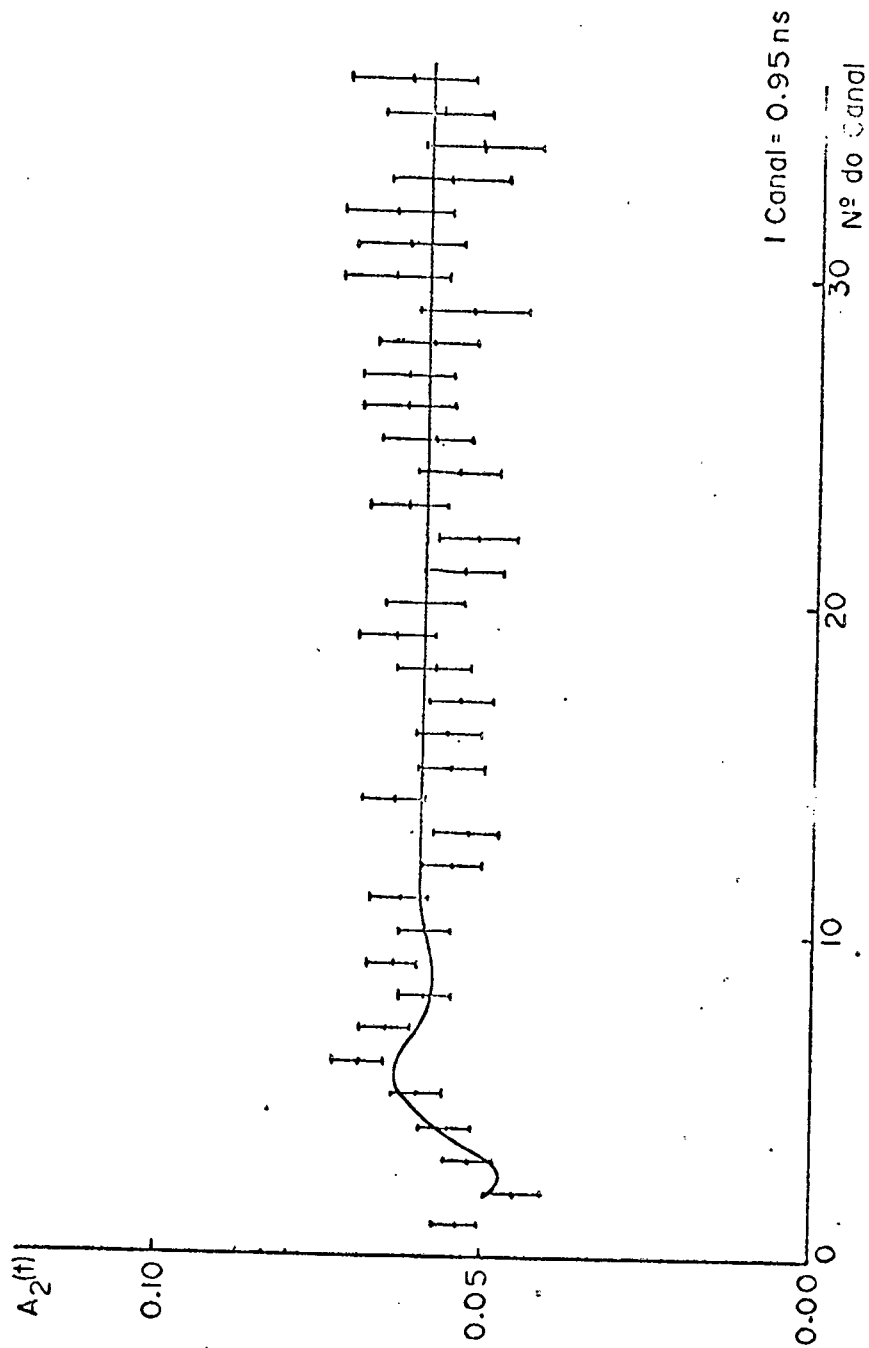
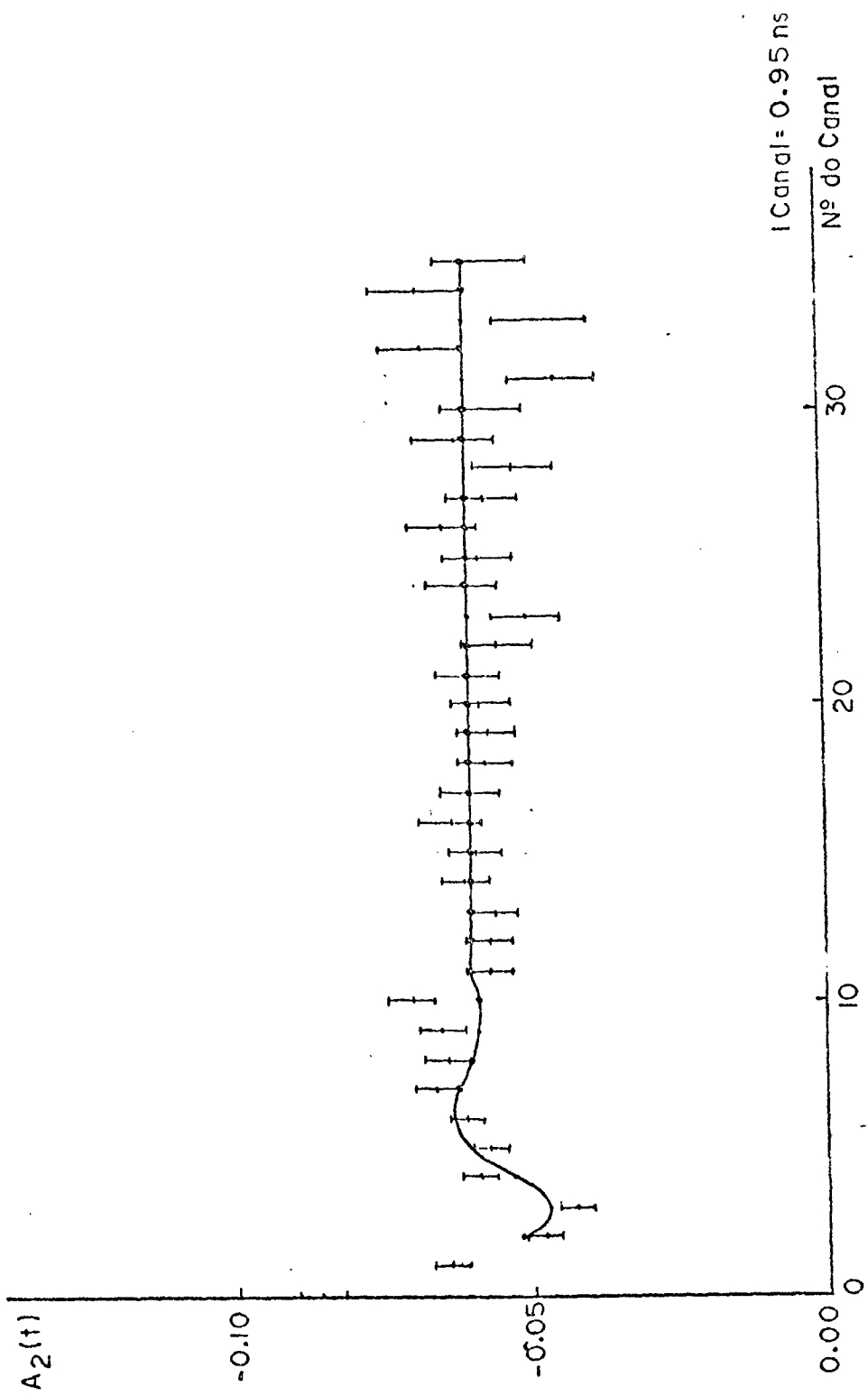


Figura III-7 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o HfO_2 estabilizado com óxido de magnésio e irradiado após a síntese.



1 Canal = 0.95 ns
Nº do Canal

Figura III-8 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o HfO_2 estabilizado com óxido de cálcio e irradiado após a síntese.

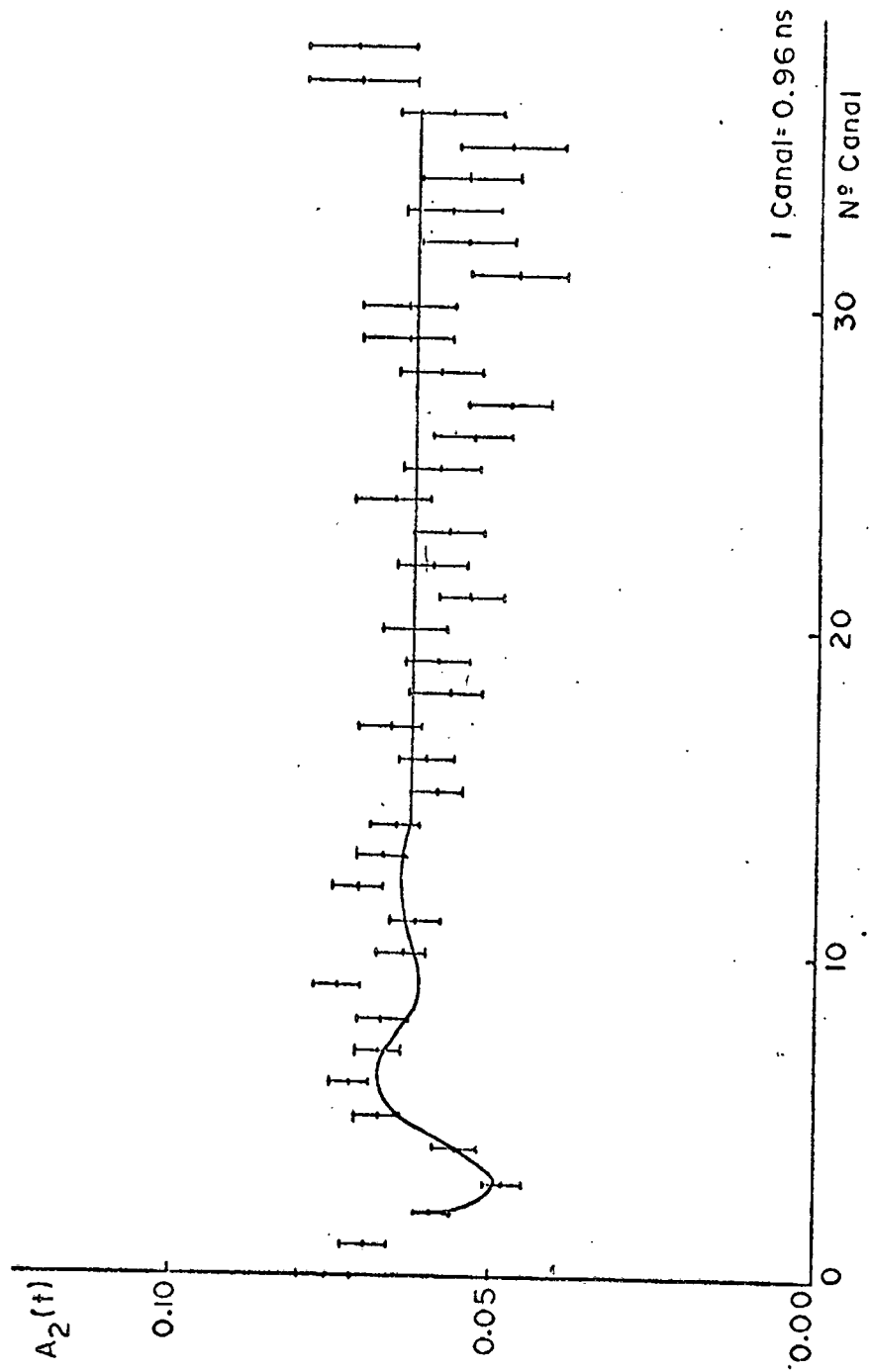


Figura III-9 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo, à temperatura do ní-
trógeno líquido para o HfO_2 estabilizado com óxido de mag-
nésio.

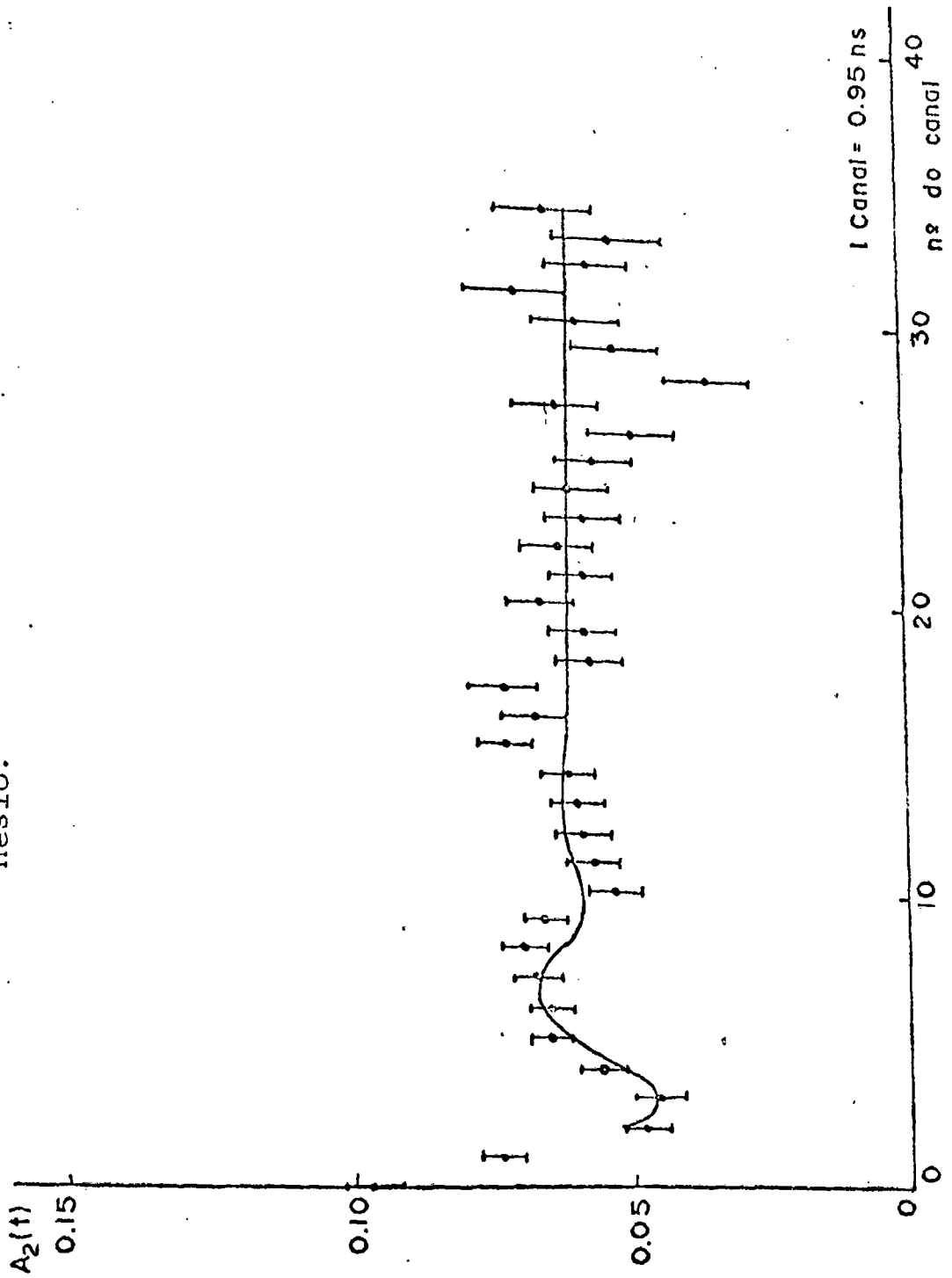


TABELA III-2 (óxido de Háfênio estabilizado na fase cúbica)

	$\omega_0 = 6 \omega_Q$ (Mrad/s)	η	δ	$V_{ZZ} (10^{18} \text{V/cm}^2)$
HfO ₂ -MgO (Marcado)	1067 ± 79	0,24 ± 0,04	0,33 ± 0,08	1,8 ± 0,2
HfO ₂ -MgO (irradiado após a síntese)	925 ± 77	0,26 ± 0,04	0,42 ± 0,09	1,6 ± 0,1
HfO ₂ -CaO (irradiado após a síntese)	937 ± 109	0,37 ± 0,04	0,32 ± 0,09	1,6 ± 0,1
HfO ₂ -CaO (Nitrogênio líquido)	878 ± 62	0,33 ± 0,04	0,33 ± 0,07	1,5 ± 0,1

CAPÍTULO IV

HIDRETO DE HÁFNIO

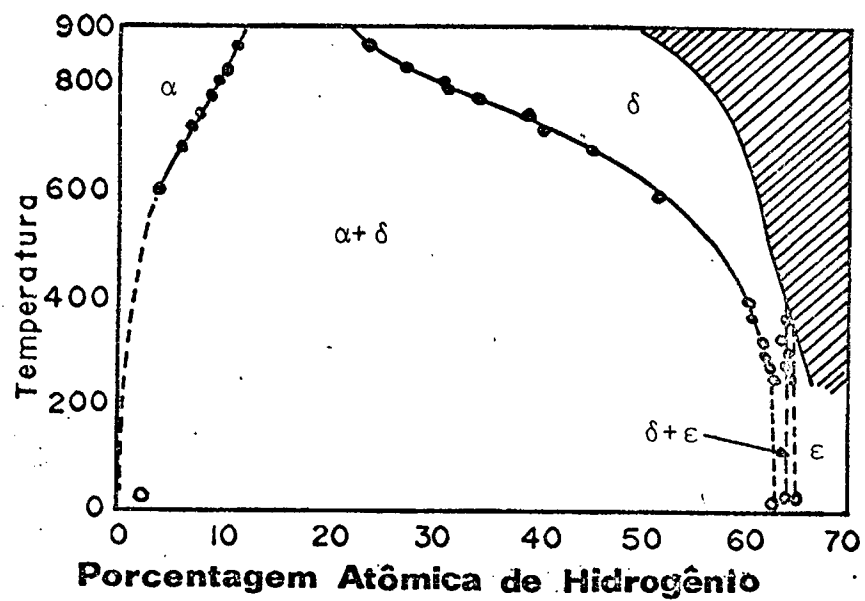
1. Introdução

O hidreto de háfnio apresenta-se em várias fases estequiométricas; HfH_x com $x \leq 2$ ^{/1/}.

À temperatura ambiente ele exibe tres fases estáveis ^{/33-34/} : alfa, delta e epsilon.

- 1) A fase alfa é uma solução de hidrogênio na estrutura hexagonal do háfnio, para baixa concentração de hidrogênio.
- 2) A fase delta de estrutura cúbica de faces centradas, é a única fase presente para estequiometrias compreendidas entre $\text{HfH}_{1,70}$ e $\text{HfH}_{1,80}$.
- 3) A fase epsilon tem estrutura tetragonal de faces centradas e corresponde a formas com teor de hidrogênio superior ao do $\text{HfH}_{1,87}$.

Existe uma região de duas fases que consiste numa solução sólida das fases alfa e delta, aparecendo com uma estrutura cúbica ligeiramente deformada e que se converte em cúbica de faces centradas para sistemas compreendidos entre o $\text{HfH}_{1,53}$ e $\text{HfH}_{1,70}$. A Figura IV-1 mostra o respectivo diagrama de fase.



○ ref. /34/

● ref. /40/

Fig. IV-1 Diagrama de Fase para o Hidreto de Háfênio

Na fase cúbica de faces centradas, o hidreto de háfnio se apresenta numa estrutura do tipo da fluorita, como está mostrado na Figura IV-2. Existem oito posições possíveis para o hidrogênio, entretanto antes do preenchimento total destas posições com o aumento de estequiometria, ocorre a transição para a fase tetragonal e conseqüentemente a estrutura cúbica é sempre lacunar^{/33/}. Além disso, a difração de neutrons mostra que estas lacunas são desordenadas na rede^{/33/}.

A existência de lacunas distribuídas desordenadamente na rede torna este composto interessante, sob o ponto de vista da correlação angular, porque neste caso o gradiente de campo elétrico no sítio do háfnio, que numa fase cúbica normal deveria ser nulo, é diferente de zero. Além disso, uma possível mudança na posição das lacunas pode alterar o gradiente de campo elétrico. Neste caso, existem tres possibilidades com relação ao tempo de pulso τ :

- 1) Se $\tau > 0,1 \mu s$; a interação quadrupolar seria vista pela correlação angular como estática.
- 2) Se $10^{-12} s < \tau < 0,1 \mu s$ a interação seria vista como dinâmica.
- 3) Se $\tau < 10^{-12} s$ o núcleo veria, em média, uma simetria cúbica com gradiente de campo elétrico nulo.

2. Amostra utilizada

A amostra utilizada é de procedência comercial e a difração de raios-X, realizada no Departamento de Química do I.C.E.x. da U.F.M.G. e posteriormente confirmada, com uma resolução melhor, por Laugier^{/35/} no Centro de Estudos Nucleares de Grenoble, revela a presença de uma única fase cúbica de faces centradas com raias ligeiramente alargadas (Fi-

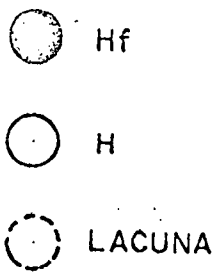
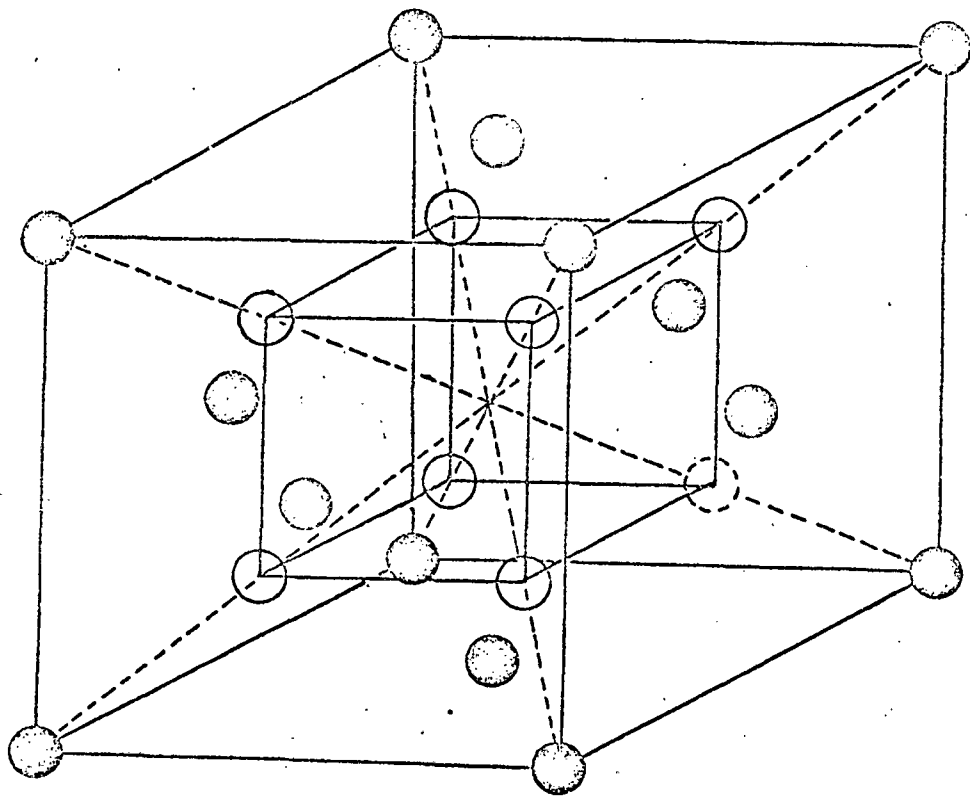


Fig. IV-2

gura IV-3) e com um parâmetro de rede igual a $4,696 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Os parâmetros tabulados são :

$$a = (4,702 \pm 0,012) \text{ \AA} \quad e$$

$$b = (4,678 \pm 0,012) \text{ \AA}$$

para o $\text{HfH}_{1,53}$ com estrutura cúbica deformada e

$$a = (4,708 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

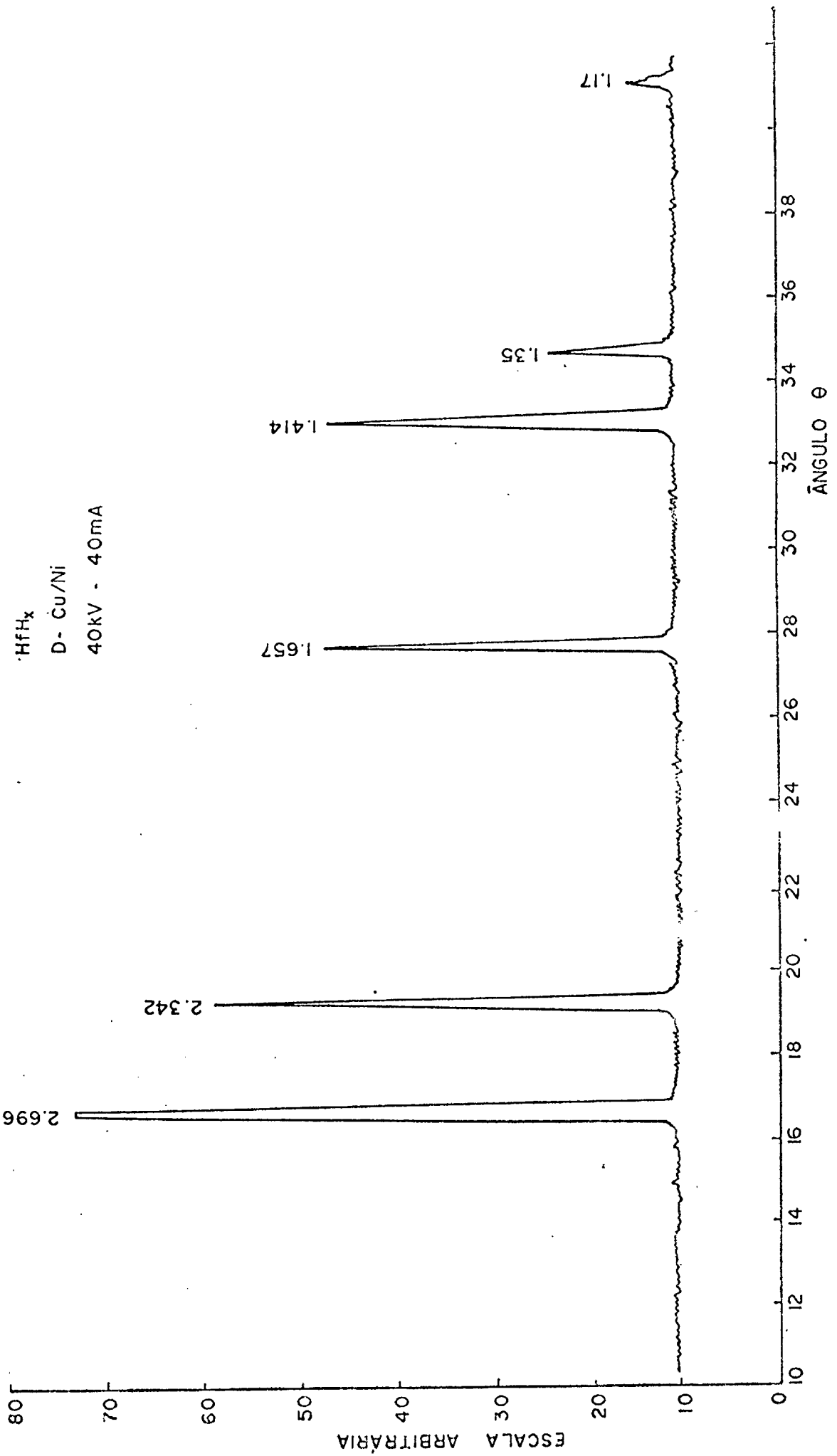
para o $\text{HfH}_{1,70}$ com estrutura cúbica de faces centradas. Estes valores são um pouco diferentes do obtido para a nossa amostra. Entretanto é de se esperar que a redução do parâmetro esteja ligada à redução da concentração de hidrogênio, como ocorre com o hidreto de zircônio. Portanto é razoável supor que nossa amostra tenha uma concentração de hidrogênio um pouco inferior à do $\text{HfH}_{1,70}$. O $\text{HfH}_{1,70}$ possui, em média, duas lacunas em 20% das células unitárias e uma lacuna nas 80% das células restantes. Assim a amostra utilizada em nosso trabalho deve conter, pelo menos, 20% das células com duas lacunas.

3. Resultados Experimentais

Como a estrutura lacunar sugere a possibilidade de existência de efeitos dinâmicos devidos à difusão dos hidrogênios, nos propuzemos realizar medidas de correlação angular em várias temperaturas utilizando amostras policristalinas de hidreto de háfnio.

Uma amostra foi submetida a recozimento a 350°C , por um período de 24h, a fim de verificarmos se o tratamento térmico poderia provocar a perda de hidrogênio com a consequente mudança de fase estrutural. A difração de raios-X, realizada à temperatura ambiente, não revelou nenhuma modifica

Figura IV-3 - Difração de raios-X para o hidreto de háfnio à temperatura ambiente.



ção com relação à amostra não tratada. Já o recozimento a 400°C , durante o mesmo intervalo de tempo, ocasionou perda de hidrogênio com uma mudança de fase, uma vez que neste caso a difração de raios-X apresentou algumas raias referentes ao háfnio metálico. Por este motivo, as medidas de correlação angular foram feitas a temperaturas inferiores a 350°C .

A análise térmica diferencial, mostrada na Figura IV-4, realizada no intervalo de temperatura compreendido entre 25°C e 400°C não revelou nenhuma mudança de fase à estequiometria constante.

As Figuras IV-5 e IV-6 mostram a variação do parâmetro de perturbação da correlação angular $A_2(t)$ em função do tempo, medido à temperatura ambiente. Os ajustes das curvas teóricas às experimentais foram obtidos supondo-se que o núcleo do $^{181}\text{T}_a$ ocupasse dois sítios distintos e estivesse sujeito a interação quadrupolar elétrica estática.

A Figura IV-6 se refere à amostra que não havia sofrido nenhum tratamento térmico enquanto que a Figura IV-6 àquela que foi previamente aquecida a cerca de 300°C durante aproximadamente uma semana. Estas duas medidas parecem indicar que o tratamento térmico aumenta a proporção de um dos sítios. Entretanto isto não é muito conclusivo, uma vez que os parâmetros de um dos sítios da amostra não tratada não são muito bem definidos, como pode ser visto na tabela IV-1.

A Figura IV-7 mostra a variação do parâmetro $A_2(t)$, em função do tempo, medidos à temperatura ambiente, para uma segunda amostra, que foi aquecida previamente por um intervalo de tempo bem maior do que uma semana. Estas duas amostras têm mesma procedência, porém não foram irradiadas juntas. Observa-se que um dos sítios é o mesmo já obtido anteriormente para a primeira amostra tratada enquanto que o outro, entrando

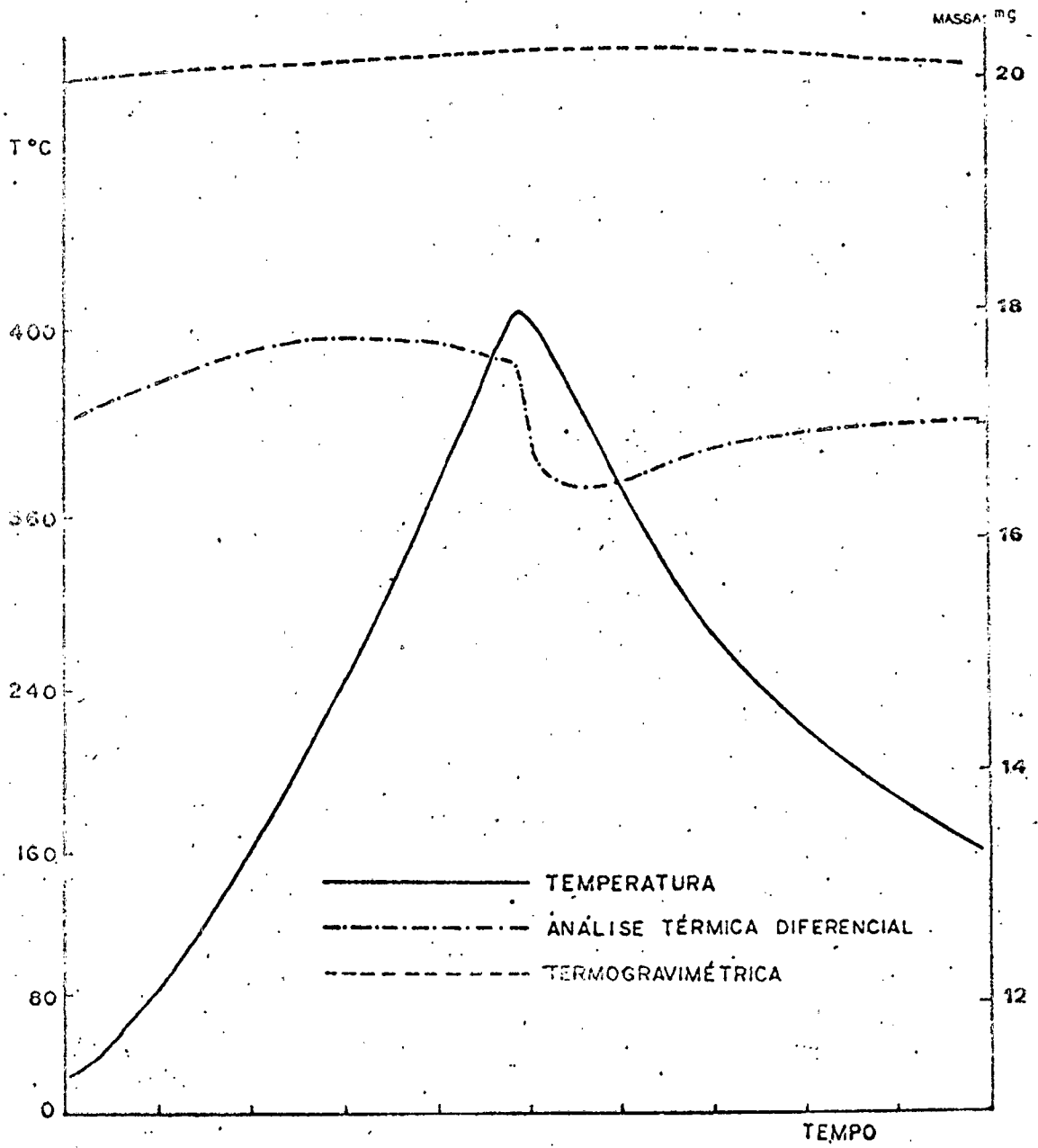


FIGURA IV - 4

Figura IV-5 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo, à temperatura ambiente, para o hidreto de háfnio (amostra nº1 sem tratamento térmico).

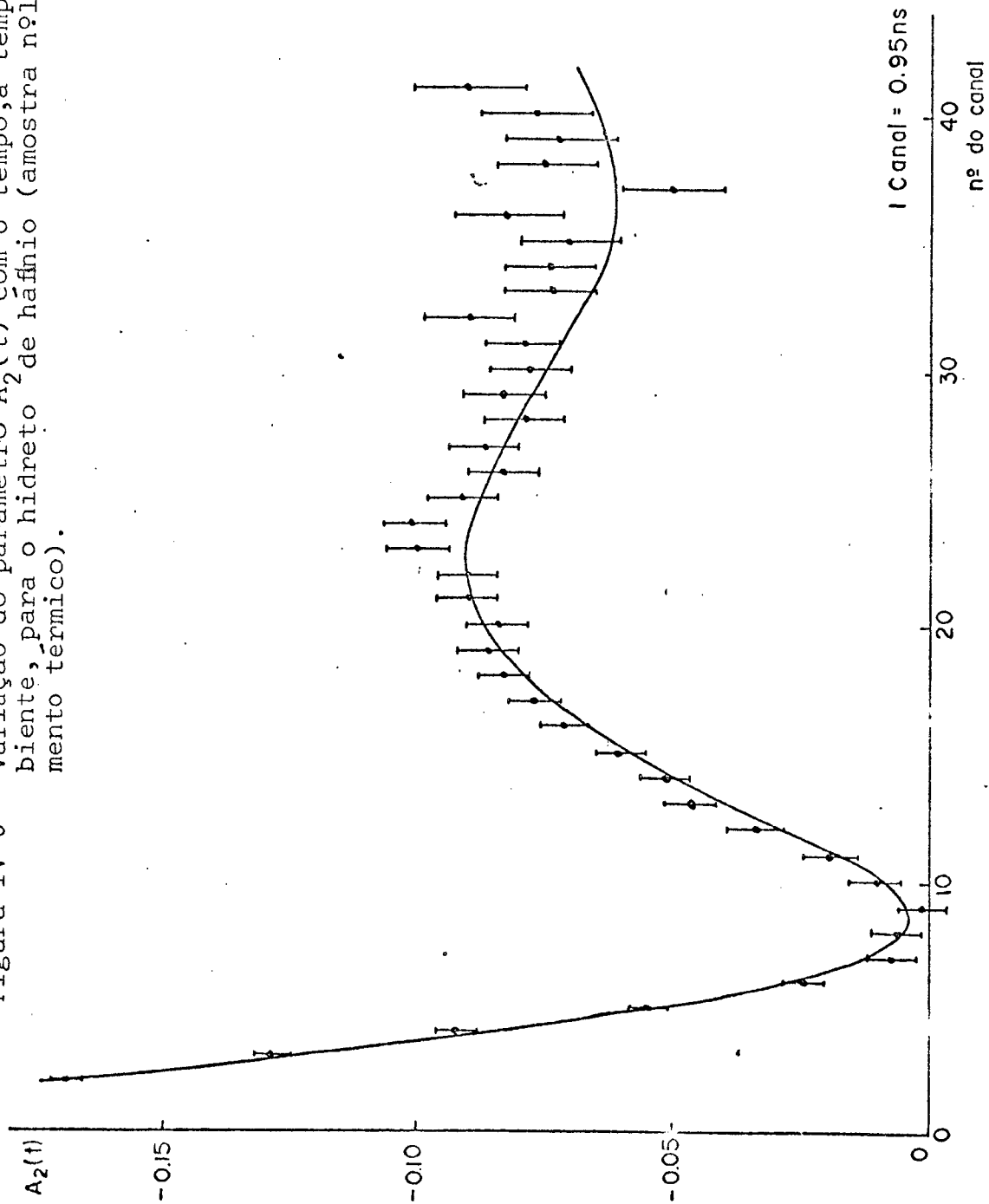


Figura IV-6 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo, à temperatura ambiente, para o hidreto de háfnio (amostra nº 1 com recozimento $\approx 300^\circ\text{C}$).

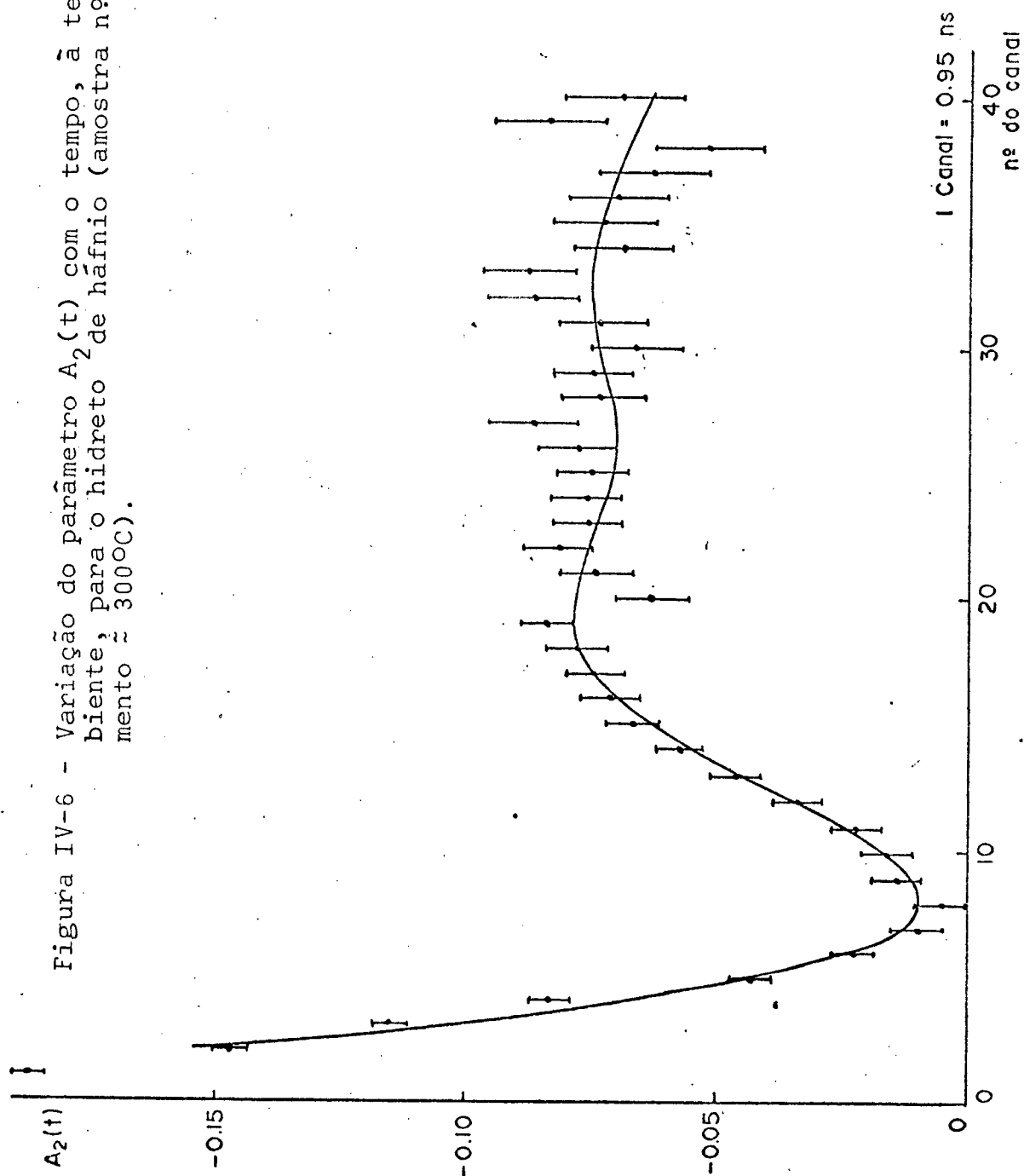


Figura IV-7 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo, à temperatura ambiente, para o hidreto de háfnio (amostra nº 2 com re cozimento a 340°C).

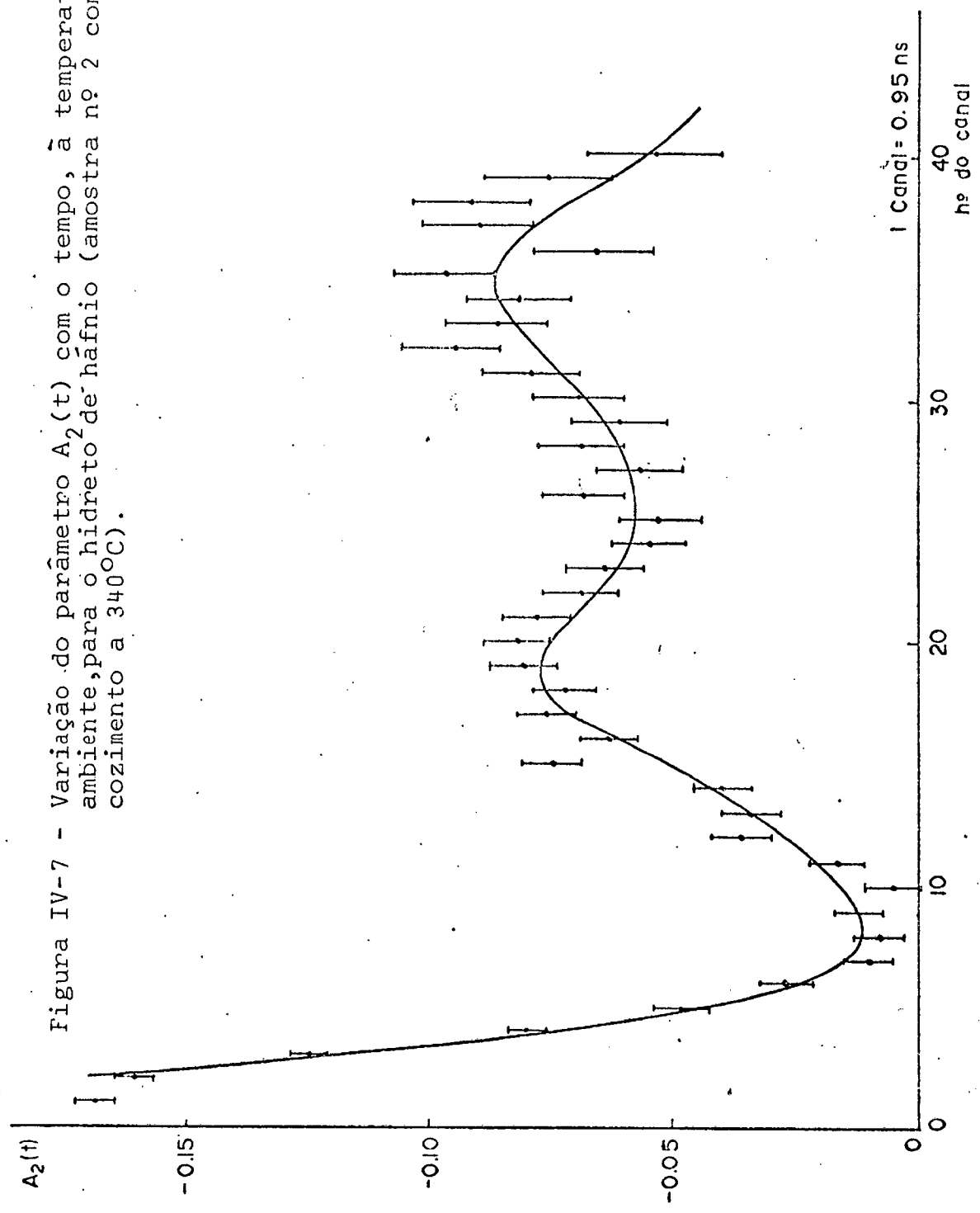


TABELA IV-1 (Hidreto de Hãfnio - temperatura ambiente)

	Nº DE SÍTIOS	PROPORÇÃO (%)	$\omega_0 = 6 \omega_Q$ (M rad/s)	η	δ	V_{ZZ}^{ZZ} ($\times 10^{-18} \text{V/cm}^2$)
Amostra nº 1 (sem recozimento)	2	70	172±10	0,72 ± 0,08	0,18±0,03	0,30±0,02
		30	240±70	1,0 ± 0,2	0,17±0,07	0,4 ± 0,1
Amostra nº 1 (após recozimento ~300°C)	2	27	188±9	0,42 ± 0,08	0,13±0,05	0,33±0,02
		73	22±14	0,63 ± 0,06	0,26±0,03	0,39±0,03
Amostra nº 2 (após recozimento 340°C)	2	32	180±7	0,49 ± 0,05	0,06±0,04	0,31±0,02
		68	366±12	0,29 ± 0,06	0,15±0,03	0,63±0,02

numa proporção de 68%, tem uma frequência de interação bem maior e um parâmetro de assimetria η bem menor do que os valores determinados para a primeira amostra.

As Figuras IV-8, IV-9, IV-10 e IV-11 mostram a variação do parâmetro de perturbação da correlação angular, $A_2(t)$, em função do tempo, para a amostra nº 1, medido às temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C e 340°C. Obtivemos ajustes razoáveis supondo-se que o núcleo de ^{181}Ta ocupasse 2 sítios distintos; um deles com interação quadrupolar estática e o outro, entrando numa proporção de 70%, sofre relaxação segundo o modelo de Abragam. Apesar de os ajustes a 2 sítios apresentarem χ^2 aceitáveis, estes ajustes não nos parecem adequados. Pois, para a concentração de hidrogênio da ordem de 60%, todos os cubos de hidrogênio na vizinhança de cada háfnio têm lacuna pelo menos um deles apresentando duas. Por este motivo, é razoável, supor que todos os háfnios ocupem sítios, cuja vizinhança tenham comportamento semelhante; estática ou dinâmica.

Os ajustes a um sítio, supondo-se interação quadrupolar estática atenuada por uma exponencial, segundo o modelo de Andrade, apresentam χ^2 aceitáveis. Estes ajustes são mostrados pelas linhas contínuas das Figuras IV-8, IV-9, IV-10 e IV-11. Na tabela IV-2 observamos que a frequência de interação quadrupolar tende a diminuir com o aumento da temperatura.

Medidas realizadas a 100°C e 150°C, utilizando a amostra nº 2, não apresentaram ajustes aceitáveis. Entretanto, através delas pode-se notar que a transição do comportamento estático para o comportamento dinâmico ocorre a uma temperatura próxima de 100°C. As variações dos parâmetros $A_2(t)$ em função do tempo, correspondentes às medidas a 100°C e a 150°C, estão representadas nas Figuras IV-12 e IV-13.

Figura IV-8 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o hidreto de háfnio a 200°C.

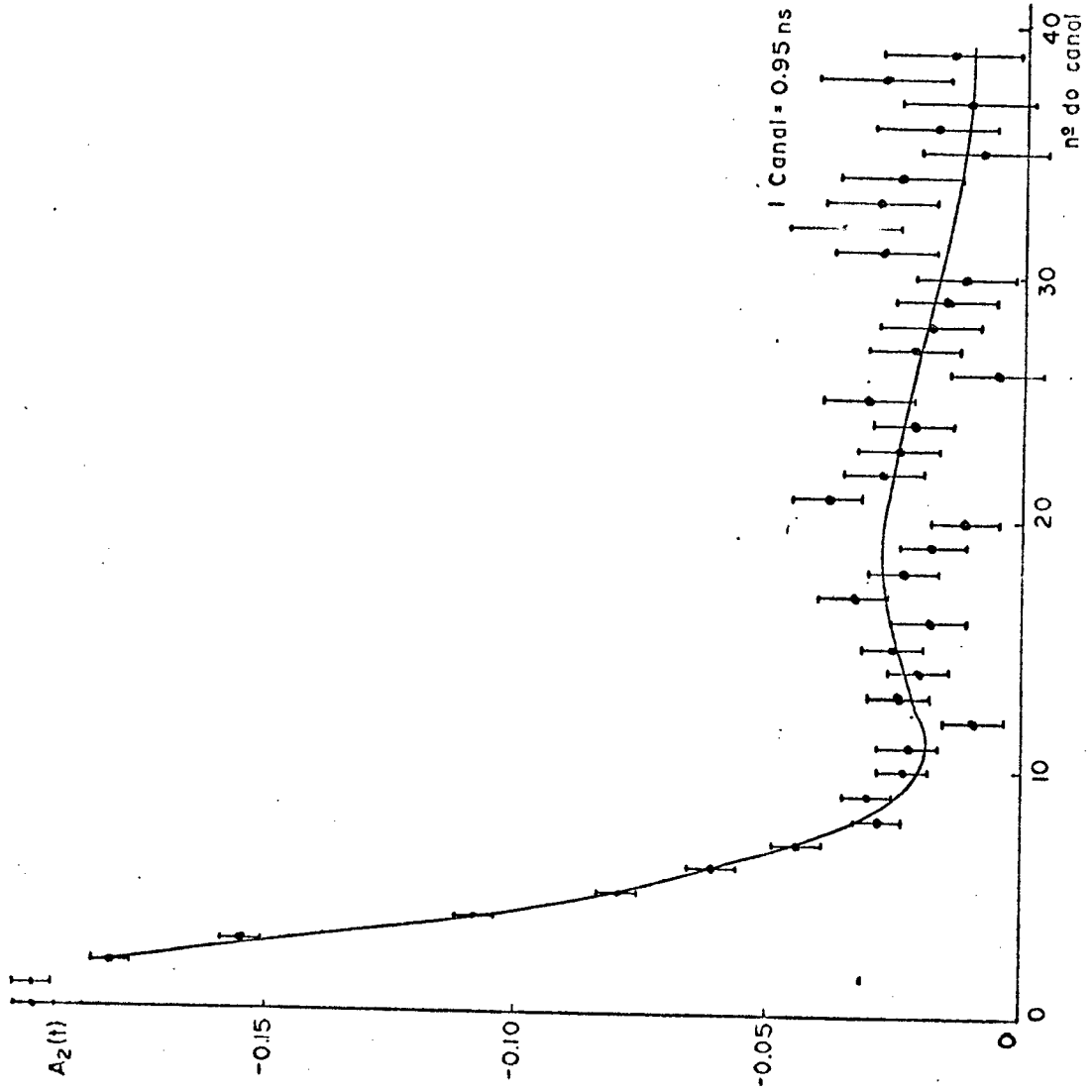


Figura IV-9 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo a 250°C

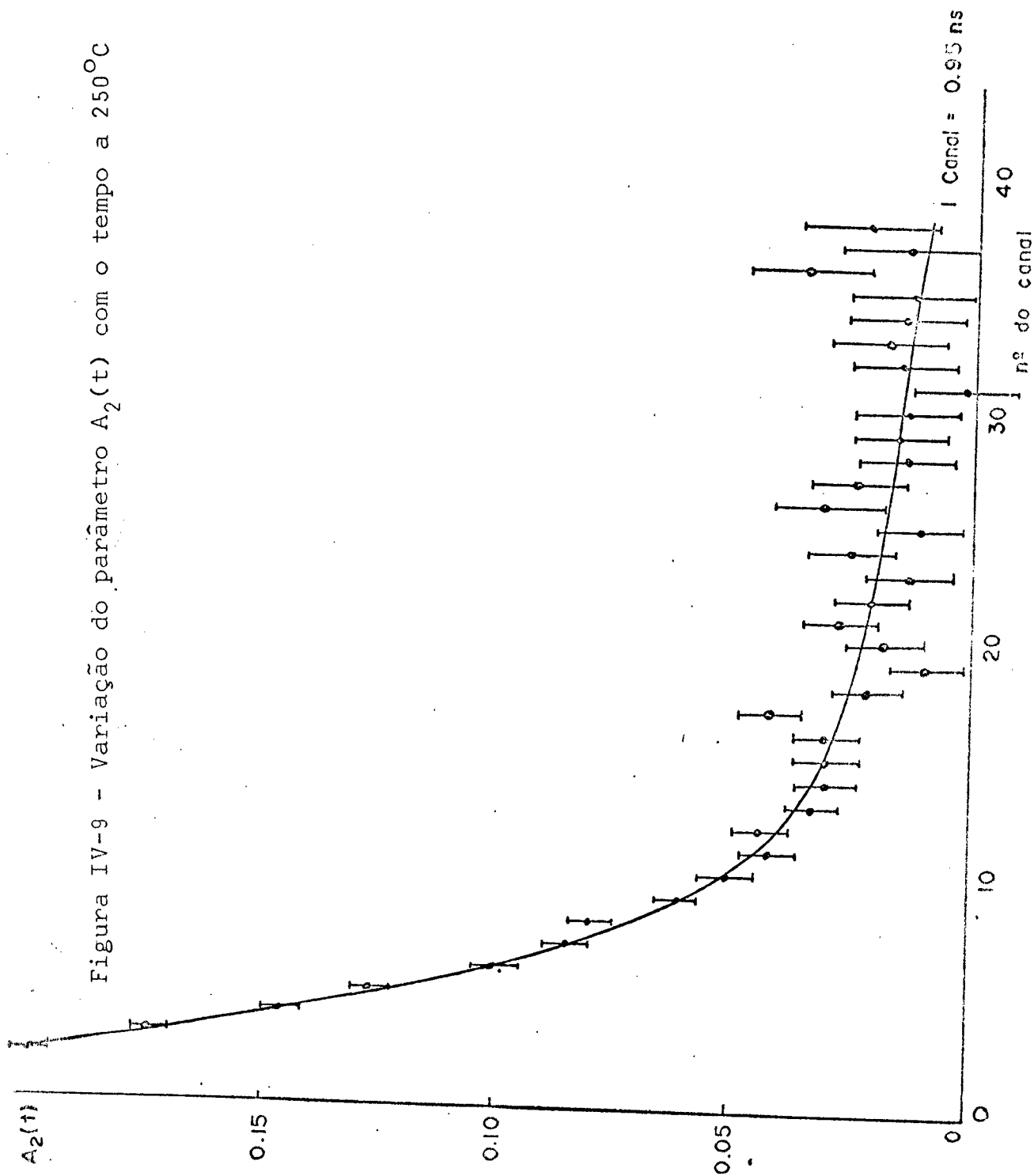


Figura IV-10 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o hidreto de háfnio a 300°C .

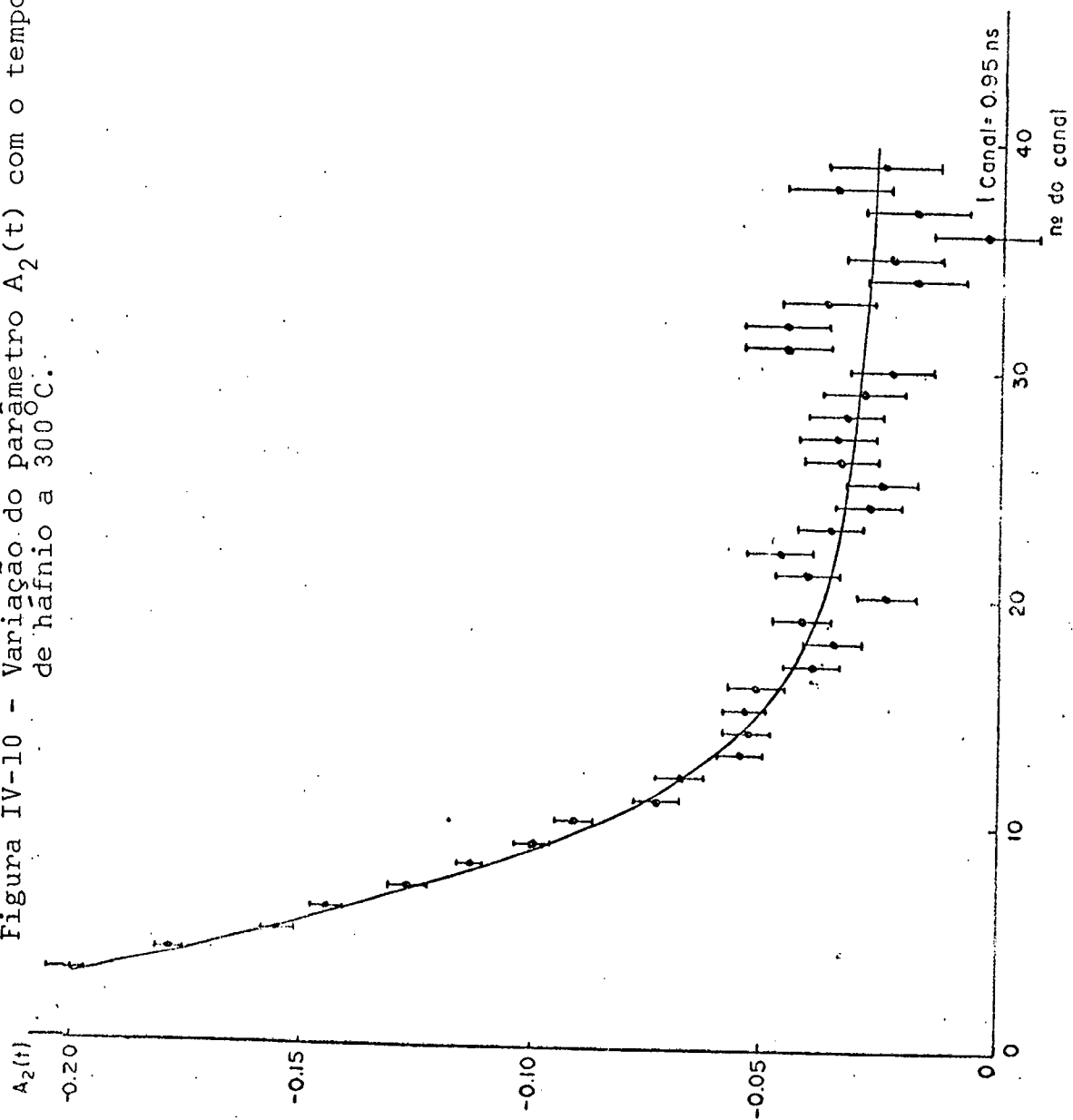


Figura IV-11 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com tempo para o hidreto de háfnio a 340°C .

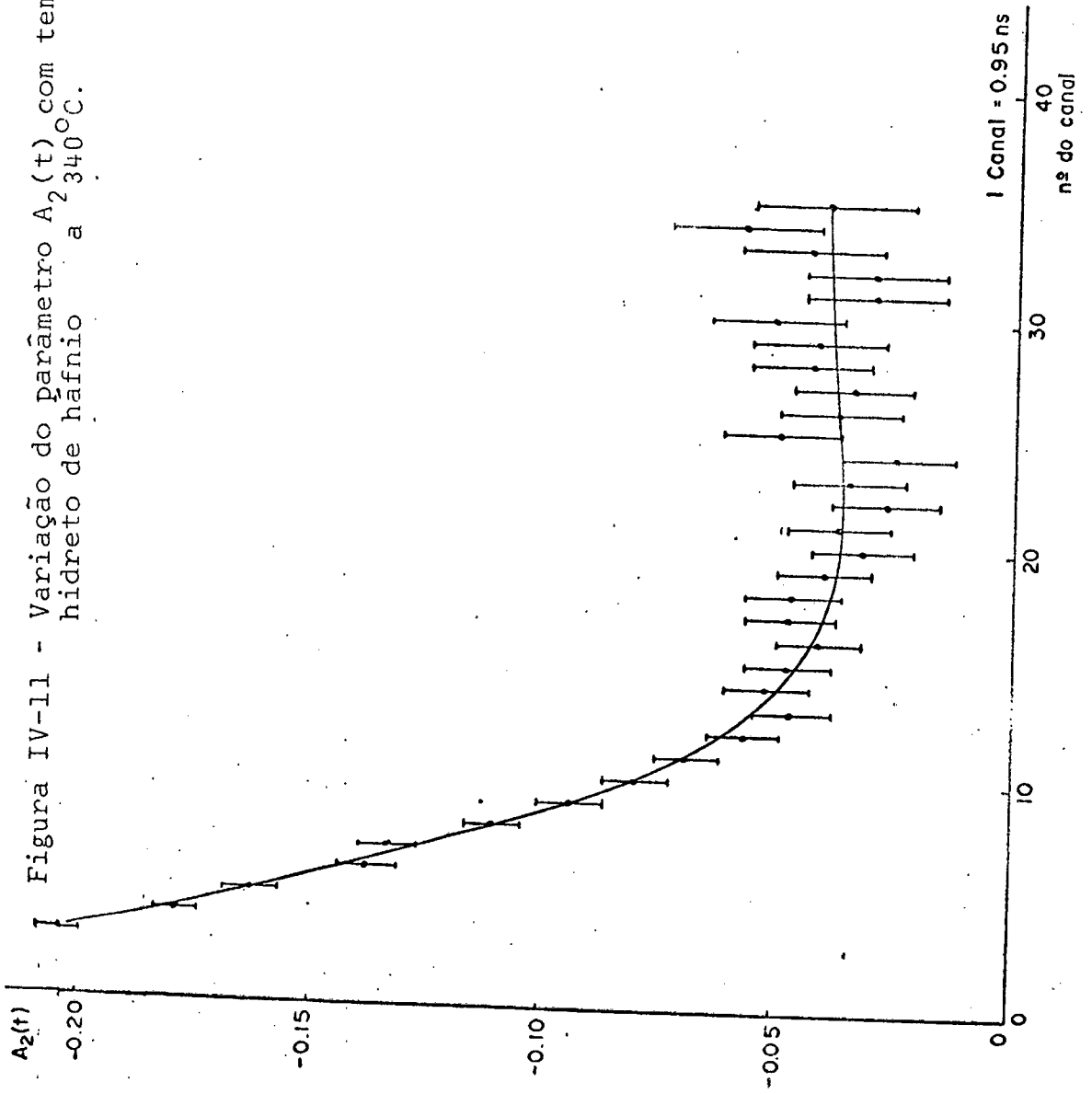


TABELA IV-2 (Hidreto de hãñnio)

T(°C)	$V_{ZZ} (10^{18} \text{ V/cm}^2)$	$\omega_0 = 6\omega_Q$ (Mrad/s)	η	δ	$\lambda \text{ (ns}^{-1}\text{)}$
200	$0,37 \pm 0,03$	214 ± 15	0,5	$0,38 \pm 0,03$	$0,053 \pm 0,004$
250	$0,19 \pm 0,02$	108 ± 11	0,5	$1,2 \pm 0,3$	$0,054 \pm 0,006$
300	$0,12 \pm 0,01$	72 ± 4	0,5	$0,8 \pm 0,1$	$0,023 \pm 0,004$
340	$0,15 \pm 0,01$	91 ± 3	0,5	$0,66 \pm 0,07$	$0,013 \pm 0,003$

Fig.IV-12 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o hidreto de háfnio a 100°C.

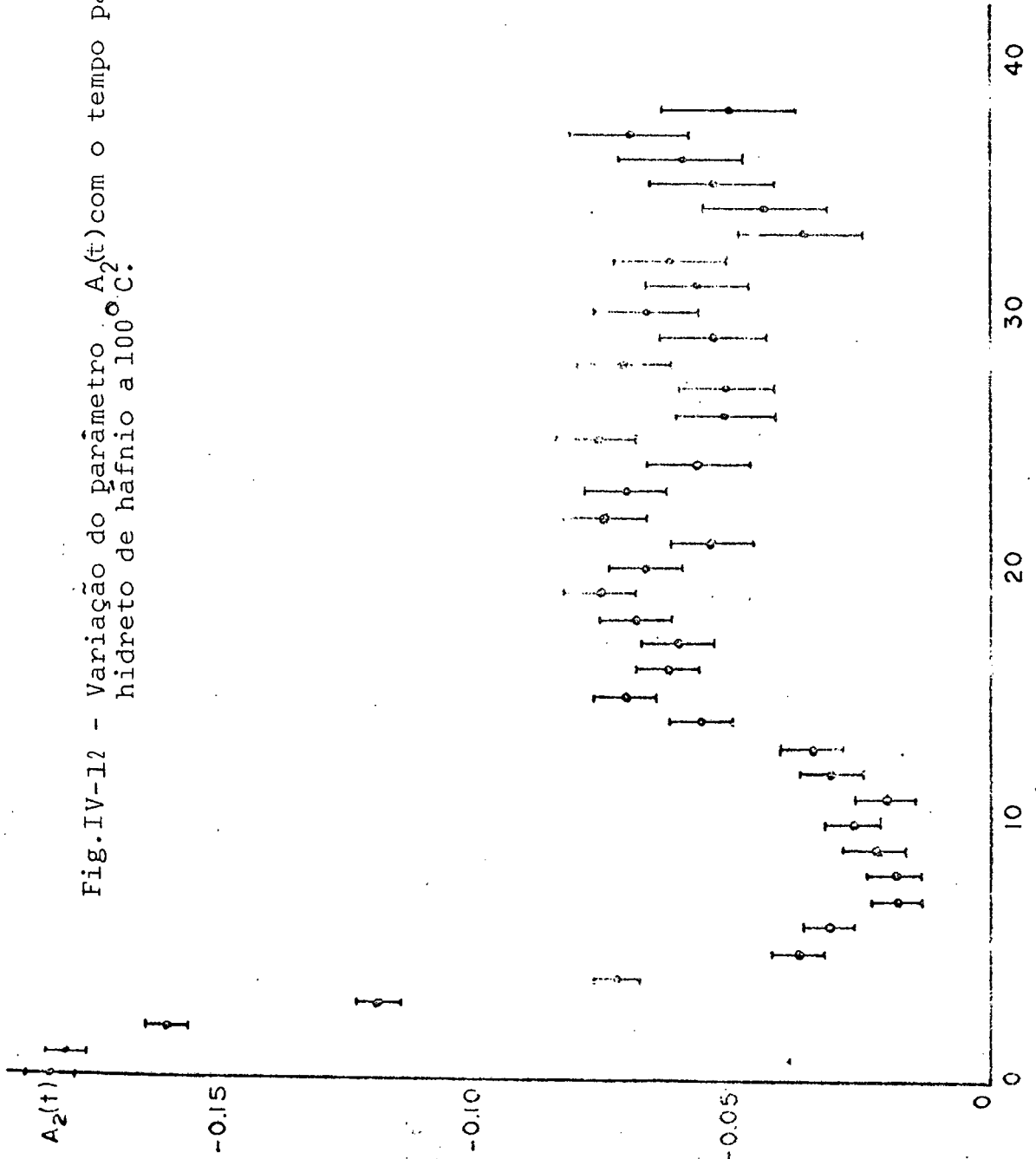
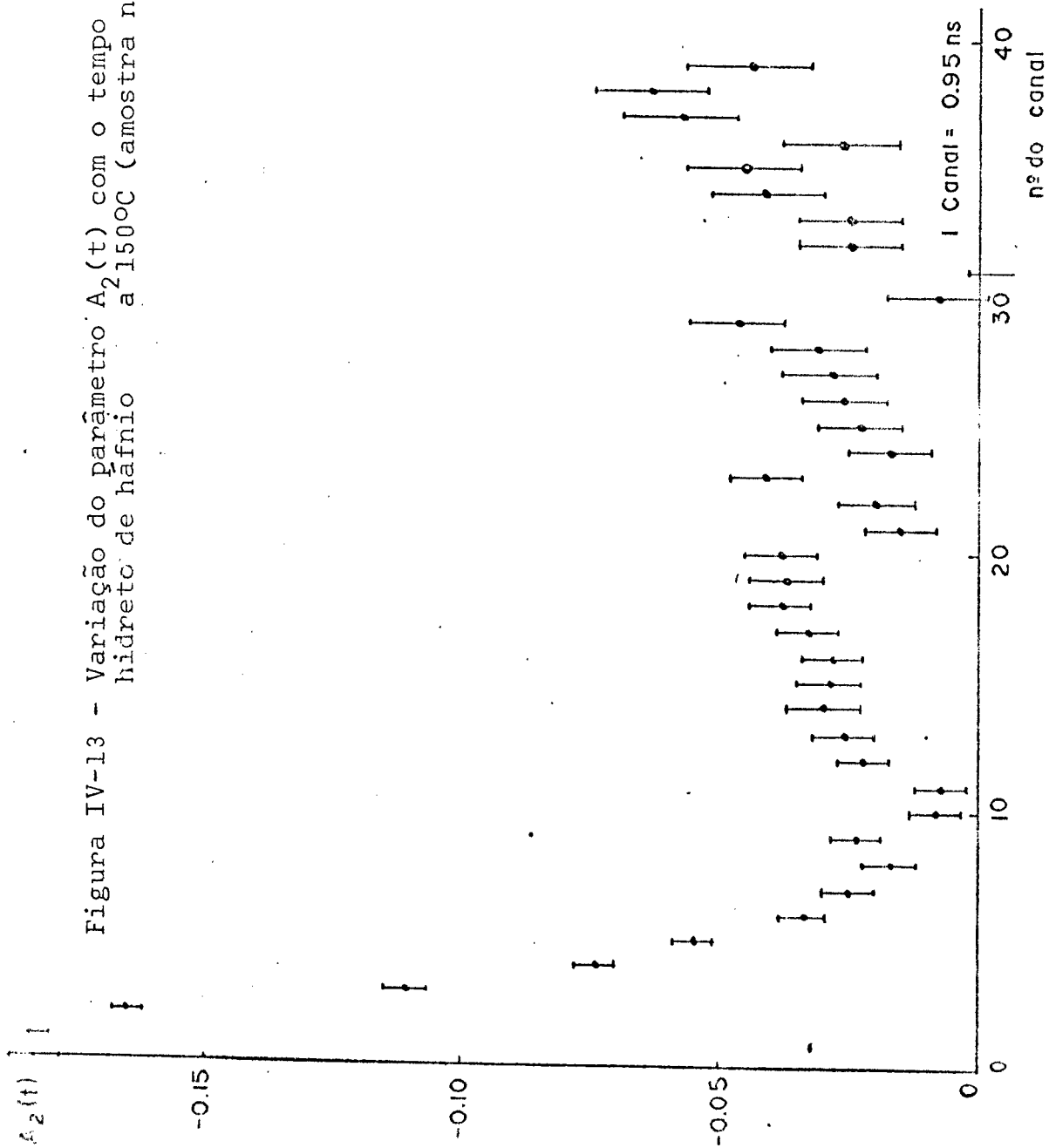


Figura IV-13 - Variação do parâmetro $A_2(t)$ com o tempo para o hidreto de hâfnio a 150°C (amostra nº 2).



CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1. O Óxido de Háfênio

Para a amostra nº 1 ($\text{HfO}_2 + 5\% \text{CaO}$) observamos a presença de dois sítios estáticos. Estes dois sítios podem ser justificados considerando-se que um deles é devido à fase monoclínica do óxido de háfênio e o outro está associado à fase não identificada, revelada pela difração de raios-X. Garvie ^{/31/} salienta que a adição de óxido de cálcio ao óxido de háfênio pode dar lugar à formação de compostos definidos tais como CaHfO_9 e CaHfO_3 .

O gradiente de campo elétrico elevado observado nas amostras de óxido de háfênio estabilizadas na fase cúbica, mostrando que localmente o sítio do ^{181}Tm não é cúbico é provavelmente devido à presença dos íons Mg^{2+} ou Ca^{2+} como também à presença de lacunas de oxigênio na vizinhança imediata do núcleo sonda. Por outro lado, a observação de uma distribuição de frequência bastante elevada pode ser justificada uma vez que os íons e lacunas, responsáveis pela interação quadrupolar, estão distribuídos estatisticamente sobre as várias posições possíveis.

A comparação dos resultados obtidos para as amostras marcada e irradiada após a síntese, sugere a não

existência de efeitos de irradiação no óxido de háfnio estabilizado na fase cúbica. Este resultado é compatível com os obtidos por Jeandey^{/2/}, por efeito Mössbauer em linha, no óxido de háfnio na fase monoclinica que também não revelam nenhum efeito de irradiação. Além disto, Wittel^{/5/} e Adam^{/6/} observam que a irradiação de óxido de háfnio contendo impurezas funciona como um agente estabilizador da fase cúbica.

Não observamos também nenhuma diferença significativa entre os resultados obtidos utilizando amostras estabilizadas pela adição de óxido de magnésio ou de cálcio. Isto sugere que os resultados devem independender do tipo de cation utilizado para a estabilização da fase cúbica.

Finalmente, seria também interessante realizar medidas de correlação angular perturbada na fase tetragonal do óxido de háfnio. Apesar de ser possível obter-se o óxido de zircônio na fase tetragonal meta-estável por decomposição de óxidos alcalinos, Garvie sugere que não é possível preparar o óxido de háfnio tetragonal meta-estável^{/7 e 4/}. Nossas tentativas de estabilizar o óxido de háfnio na fase tetragonal por decomposição de oxiclreto de háfnio foram infrutíferas. Como o óxido de háfnio é isomorfo do óxido de zircônio e como no zircônio existe sempre uma pequena parte de háfnio, é possível e seria interessante realizar medidas de correlação angular no ZrO_2 estabilizado na fase tetragonal.

2. Hidreto de Háfênio

O primeiro aspecto a ser salientado é a observação de uma interação quadrupolar em uma rede cúbica que normalmente apresentaria gradiente de campo elétrico nulo. Entretanto, como a estrutura do hidreto de háfênio é lacunar, localmente o sítio do háfênio não é cúbico, o que explica a interação observada neste composto.

A presença de dois sítios para o núcleo de háfênio, observados em medidas realizadas à temperatura ambiente, poderia ser explicada supondo-se que existissem na amostra grãos de háfênio metálico. Entretanto isto não parece razoável porque a proporção de um dos sítios é de 30% e esta quantidade seria facilmente observada pela difração de raios X, uma vez que o háfênio metálico tem estrutura hexagonal. A difração de Raios X revela a presença de uma única fase cúbica.

Uma outra maneira de explicar a presença destes dois sítios seria supor que existisse na amostra uma certa quantidade de grãos nos quais todas as posições de hidrogênio estariam preenchidas. Isto também não parece razoável por que implicaria em um deslocamento na curva de $A_2(t)$ em função do tempo, no sentido de aumentar $|A_2(t)|$, uma vez que a interação seria mais fraca. Além disso, estes grãos corresponderiam à estequiometria HfH_2 que é tetragonal e portanto, se existissem, seriam vistos pela difração de raios-X.

O ajuste a dois sítios pode ser justificado baseando-se na desordem parcial (mostrada pela difração de neutrons) das lacunas na rede. Esta desordem implicaria em um certo número de frequências de interação relativamente próximas que apareceria sob a forma de uma distribuição de fre-

quências bastante larga (δ muito grande). Em nossos programas de ajuste das curvas teóricas às experimentais, supõe-se que essa distribuição de frequência seja gaussiana ou lorentziana. Um outro tipo de distribuição poderia estar sendo dissimulado pelo ajuste a dois sítios.

Nas medidas realizadas a 200°C, 250°C, 300°C e 340°C observa-se a presença de interação estática superposta à interação dinâmica. A Figura V-1 mostra a variação da constante de relaxação λ em função do inverso da temperatura Kelvin. Essa interação, dependente do tempo, é possivelmente devida aos pulos dos hidrogênios. O tempo de pulo pode ser avaliado, de acordo com o modelo de Andrade, pela expressão :

$$\lambda \approx 100 \langle \omega_Q \rangle^2 \tau_C$$

Usando-se o modelo de cargas pontuais para avaliar $\langle \omega_Q \rangle$, encontra-se que o tempo de pulo é da ordem de 10^{-11} s. a 200°C.

A difusão de hidrogênio tem sido estudada por várias técnicas em vários hidretos semelhantes.

Stalinsky e outros ^{/27/} estudaram o hidreto de titânio por ressonância nuclear magnética dos prótons. Concluíram que os átomos de hidrogênio estão distribuídos ao acaso em sítios tetraédricos com relação aos átomos de titânio e que a frequência de pulo é proporcional à concentração de sítios tetraédricos não ocupados o que implica que o processo de difusão ocorre por meio das lacunas, isto é, um átomo de hidrogênio pode difundir apenas através de pulo para um sítio tetraédrico não ocupado. Observaram também que o caminho mais provável para a difusão dos hidrogênios é através da diagonal do cubo formado pelos hidrogênios na estrutura cúbica de

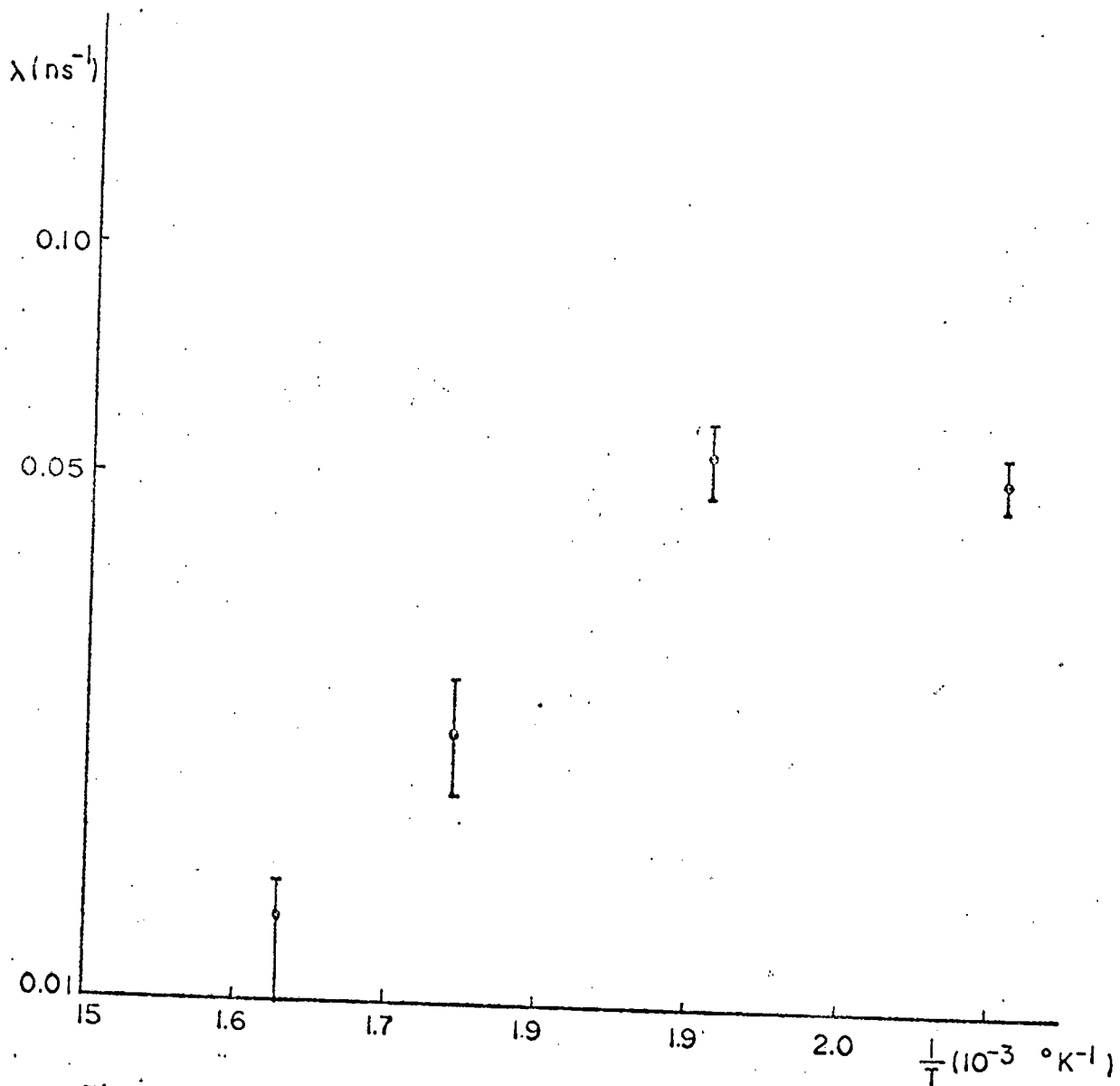


Fig. V-1 Variação do Parâmetro de Relaxação λ e com o Inverso da Temperatura Kelvin

faces centradas do hidreto de titânio. Concluíram também que a energia de ativação aumenta com o acréscimo da concentração de hidrogênio variando de 0,40 eV para o $\text{TiH}_{1,607}$ a 0,44 eV para o $\text{TiH}_{1,923}$. O menor tempo de pulso a 134°C é 0,7 μs . Extrapolando, obtivemos um tempo de 0,3ns. para a temperatura de 340°C . Hon^{/38/} estudou a difusão dos hidrogênios, utilizando a mesma técnica, em dois hidretos de zircônio; $\text{ZrH}_{1,54}$ e $\text{ZrH}_{1,99}$. Encontrou uma energia de ativação para a difusão dos hidrogênios pelo mecanismo de salto direto, isto é, de sítio tetraédrico para sítio tetraédrico, de 0,54 eV para as duas composições. O tempo de pulso é de 30 μs à temperatura de 73°C . Para o mecanismo de salto indireto, isto é, de sítio tetraédrico para sítio tetraédrico, passando por sítio octaédrico, obteve 0,65 eV para a energia de ativação.

O hidreto de háfnio é isomorfo do hidreto de zircônio. Então é lógico supor que os tempos de pulso dos hidrogênios, nos dois compostos sejam de mesma ordem de grandeza. Isso foi confirmado por Khodosov^{/40/} através de medidas pelo método de "spin-eco" em alguns hidretos de háfnio.

Estes resultados são coerentes com os nossos porque a correlação angular não é capaz de observar a difusão de hidrogênio com os tempos de pulsos da ordem de alguns μs . A desordem das lacunas quebrando a simetria cúbica pode explicar a interação estática que observamos.

O tempo de pulso, extrapolado de medidas de R.M.N., para as temperaturas de 200°C e 250°C são grandes demais para ocasionar fenômenos de relaxação observáveis por correlação. A interação dinâmica que observamos nestas temperaturas pode ser explicada tendo em vista que a amostra estudada contém duas lacunas em pelo menos 20% das células e uma lacuna nos 80% restantes. Duas lacunas, em média, por célula corresponde ao sistema $\text{HfH}_{1,5}$ que deve ter a mesma estrutu

ra cúbica deformada determinada para o sistema $HfH_{1,53}$ /34/ . Logo, o sistema duas lacunas próximas numa rede cúbica de faces centradas, deve ser pouco estável. Podemos esperar destas configurações dois processos de relaxação; um devido à instabilidade da configuração uma lacuna por célula e o outro, de tempo de pulso menor, devido à maior instabilidade de duas lacunas por célula. O primeiro processo poderia levar aos tempos de pulso observados pela R.N.M. e o segundo de veria ocasionar os fenômenos de relaxação que observamos.

A temperaturas mais altas (300 e 340°C) os tempos de pulso decorrentes do primeiro processo atingiriam valores na faixa observável pela correlação angular e a relaxação observada seria devida à contribuição dos dois pro cessos. Isto explicaria a não linearidade do $\ln\lambda$ com o inverso da temperatura Kelvin.

Essas hipóteses podem ser comprovadas realizando-se medidas de correlação angular em amostras de hidreto de háfnio com teor de hidrogênio tal que a probabilidade de se encontrar duas lacunas em uma mesma célula unitária seja muito pequena. Neste caso, se nossa hipótese for ver dadeira, as medidas de correlação angular realizadas a temperaturas inferiores a 300°C devem acusar apenas interação es tática.

A fim de controlar hipóteses formuladas durante este trabalho e procurar situar melhor os problemas relativos ao sistema $HfHx$ planejamos realizar:

1) medidas de correlação angular per turbada em função da temperatura para várias fases estequiométricas do hidreto de háfnio ;

2) medidas de ressonância nuclear magnética nessas fases do hidreto de hãfnio ;

3) medidas de correlação angular no deutereto de hãfnio ;

4) medidas de correlação angular no hidreto de titãnio usando $^{44}\text{T}_i$ cujo nãivel intermediãrio tem uma vida mēdia bem maior do que a do hãfnio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ PASCAL, P., ed. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1963. T. 9
- /2/ JEANDEY, C., Utilization de l'effet Mössbauer en Ligne pour une contribution a L'etude des Defauts de recul dans les solides .Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques Université Scientifique et Medicale de Grenoble, 1974.
- /3/ AURIC, P., Comunicação pessoal
- /4/ GARVIE, R.C., Zirconium de oxide and some of its binary systems In: ALPER, Allen M. ed. High temperature oxides. New York, Academic Press, 1970. Pt.2
- /5/ WITTEL et alii. Phys. Rev. Lett., 3 : 176, 1956.
- /6/ ADAM, J. & COX, B. Phys. Rev. Lett., 3 : 543, 1959.
- /7/ GARVIE, R.C. J. Phys. Chem, 69(4) : 1238, 1965.
- /8/ SALOMON, M. et alii. Ark Fys. 27 (7) : 97, 1964.
- /9/ MAREST, G. Thèse 3^e Cycle, Faculté des Sciences de L'Université de Lyon, 1966.
- /10/ WINKLER, H. & GERDAU, E. Z. Physik, 262 : 363 - 76, 1973.
- /11/ GERDAU, E. et alii. Proc. Roy. Soc. A. 311:197-206,1969.

- /12/ GARDNER, P.R. & W.V. PRESTWICH, Can. J. Phys., 48 :1430, 1970.
- /13/ OLIVEIRA, Jésus de. Thèse 3^e Cycle Université Scientifique et Medicale de Grenoble, 1970.
- /14/ YESHURUM, Y. & ARAD, B. J. Phys. C. Solid State Phys., 7 (2): 430, 1974.
- /15/ ABRAGAM, A. Principles of nuclear magnetism. New York, Oxford University Press, 1961
- /16/ BERAUD, R. et alii, Nuclear Inst. Methods, 69 : 41, 1969.
- /17/ GERDAU, E. et alii, Proc. Roy. Soc., A, 311 : 333, 1969.
- /18/ MAREST, G. , Thèse Doctorat ès Sciences, Université de Lyon, 1969.
- /19/ HEER, Ernest & NOVEY, Theodore B., The interdependence of solid state physics and angular distribution of nuclear radiations, In: SEITZ, F. & TURNBULL, D., ed. Solid State Physics. New York, Academic Press, 1959, V. 9, p. 199.
- /20/ FRAUNFELDER, H. et alii Angular correlations. In: SIEGBAHN, Kay, ed. Alpha - beta - and gamma ray spectroscopy . Amsterdam, North-Holland, 1965.
- /21/ KARLSON, E., MATHIAS, E., SIEBAHN, K., ed. Perturbed angular correlations, North Holland, 1964.
- /22/ COHEN, S.G. Hyperfine interaction and the angular distribution and correlations of nuclear gamma-rays. In: FREEMAN, Arthur J. & FRANKEL, B., ed. Hyperfine interaction. New York, Academic Press, 1967.

- /23/ MATHIAS, E., SCHNEIDER, N., STEFFEN, R.M. Ark. Fys. 24,
9:97, 1963.
- /24/ OLIVEIRA, Armando L., Belo Horizonte, 1974 (Tese de Mes-
trado - Universidade Federal de Minas Gerais)
- /25/ MICHEL, D. Rev. Int. Hautes Tempér. et Refract. t.9:225-42,
1972.
- /26/ STÖCKER, H.J. Ann. Chim., Paris, p. 1459-501, 1960.
- /27/ STALINSKI, B., COOGAN, C.K., GUTOWSKY, H.S. J. Chem. Phys.
34(4) : 1191, 1961.
- /28/ DANIERE, J., Thèse 3^e cycle, Lyon (1968)
- /29/ MATHIAS, E., SCHNEIDER, W., STEFFEN, R.M. Phys. Let., 4(1):
41, 1963.
- /30/ DELAMARE, C. Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. t.9:209-
24, 1972.
- /31/ GARVIE, R.C. J. Amer. Ceram. Soc. 51 (10):553-6, 1968.
- /32/ LYNCH, C.T. In: ALPER, Allen M. ; High Temperature Oxides, New
York, Academic Press, 1970, Pt. 2
- /33/ BECK, R.L. & MUELLER Zirconium hydrides and hafnium
hydrides, In: MUELLI. W.M., BLACKLEDGE, J.P. & LICLOWITZ
G.G., ed. Metal Hydrides, New York, Academic Press , 1968.
- /34/ SIDHU, S.S. & MCGUIRE, J.C., J. Appl. Phys. 23 (11) : 1257,
1952.
- /35/ LAUGIER, J. "Comunicação pessoal".

- /36/ ANDRADE, P. da R., ROGERS, J.D., VASQUES, D., Phys. Rev.,
188:2571, 1969.
- /37/ ABRAGAM, A. & POUND, R.V., Phys. Rev., 92:943, 1953.
- /38/ HON, J.F., J. Chem. Phys. 36 (3) : 759, 1962.
- /39/ BOYER, P. , Thèse Doctorat ès Sciences Université
Scientifique et Medicale de Grenoble, 1972
- /40/ EDWARDS, R.K. & Velekis, E., Thermodynamic Properties
in the System Hydrogen - Hafnium, J. Phys. Chem.,
66 : 1657, 1962.