



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

TESIS DE LICENCIATURA:

**ESTUDIO EPR DEL IÓN CROMO EN EL
FERROELÉCTRICO $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$**

QUE PRESENTA:

VERÓNICA LUCERO VILLEGAS RUEDA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RAFAEL ZAMORANO ULLOA

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Lorena y Ricardo a quienes les agradezco por el apoyo y el cariño que me dan siempre.

A mis hermanos Norma, Escarly, Arleen, Ricardo, Najavi y Evely por el apoyo y cariño brindado.

A el Dr. Rafael Zamorano por su apoyo en la dirección de la tesis, su amistad, su paciencia y por ser un gran hombre y un gran amigo.

A el Dr. Daniel Ramirez por su apoyo en esta tesis y por su amistad.

A mis amigos del laboratorio MMB, Pilla, Javier, Artur, Mauro, Amado, Nachito y Roger por su gran amistad.

Agradezco a mis sinodales por el tiempo que dedicaron a mejorar substancialmente la tesis.

Y agradezco a todos aquellos que me apoyaron a lo largo de este camino, brindandome su amistad.

INDICE

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 La importancia de materiales ferroeléctricos.....	1
1.2 Estructura del Titanato de Plomo (PbTiO_3).....	4

CAPITULO 2

OBJETIVOS.....	8
----------------	---

CAPITULO 3

TEORIA E P R

3.1 E P R como técnica espectroscópica para caracterizar compuestos ferroeléctricos...9	
3.2 Átomos en campos magnéticos.....	10
3.3 Principio básico E P R.....	13
3.4 Hamiltoniano de espín.....	14
3.4.1 Término Zeeman electrónico.....	16
3.4.2 Término de interacción hiperfina.....	18
3.4.3 Término de campo cristalino.....	20

CAPITULO 4

4.1 Síntesis de los cerámicos $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$	22
4.2 Caracterización de los cerámicos mediante otras técnicas.....	22
4.3 Preliminares a la toma de espectros E P R	22
4.4 Detección experimental E P R	28

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Rayos X y mediciones eléctricas.....	29
5.2 E P R.....	30

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.....	40
-------------------	----

REFERENCIAS

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Los fenómenos conocidos como la piezoelectricidad (1880) y la piroelectricidad (término acuñado por Brewster en 1824) que presentan los materiales ferroeléctricos eran conocidos a principios del siglo XX. En una etapa inicial los materiales cerámicos dieléctricos fueron usados en la industria, en elementos pasivos, como condensadores y aisladores, y en dispositivos de uso ornamental. A partir de la profundización en el estudio de estos fenómenos y con la investigación empírica en la búsqueda de materiales de alta permitividad, que se intensifica después de la Segunda Guerra Mundial, es que los materiales ferroeléctricos (piezoeléctricos y piroeléctricos) son utilizados de forma intensiva como elementos activos [1]. Históricamente, los productos cerámicos han sido duros, no maleables, porosos, frágiles y quebradizos. Los estudios de la cerámica se extienden en un gran abanico de métodos para mitigar estos problemas y acentuar las potencialidades del material, así como también para ofrecer usos no tradicionales para estos materiales, como en memorias ferroeléctricas.

1.1 IMPORTANCIA DE MATERIALES FERROELÉCTRICOS

Los materiales ferroeléctricos comenzaron a ser empleados, por sus propiedades piezoeléctricas, como generadores de ultrasonido, para el control de áreas abiertas, como controladores de nivel, en la detección de peces, en la comunicación subacuática y en transformadores de alto voltaje. Además se han utilizado de forma intensiva en

acelerómetros [1] para el monitoreo de las vibraciones en termoelectricas y en equipos de alto costo. También han sido frecuentemente empleados, teniendo en cuenta sus características piroeléctricas, como sensores de radiación infrarroja [1], con la ventaja de no tener que ser refrigerados a bajas temperaturas como ocurre con los sensores semiconductores. Recientemente se han aplicado en circuitos de control, debido al aumento que presenta la resistencia de los mismos con la temperatura.

Hoy en día, resulta prácticamente imposible evitar el contacto con dispositivos electrónicos basados parcialmente en materiales ferroeléctricos.

Los materiales ferroeléctricos son usados como dispositivos electrónicos, pues son utilizados fundamentalmente en equipos que requieren una alta permitividad dieléctrica, en sensores piroeléctricos, transductores piezoeléctricos, componentes electro-ópticos y electrónicos. Actualmente, las industrias están fabricando grandes cantidades de dispositivos simples, tales como capacitores cerámicos, ignitrones piezoeléctricos, detonadores, sensores de gases, sensores infrarrojos, etc. [1]. En las figuras 1.1 y 1.2 se muestran algunos dispositivos con estas aplicaciones [1].

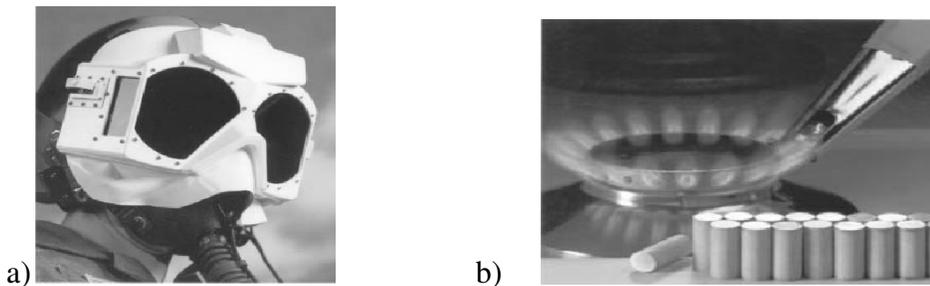


Figura 1.1. a) Lentes de visión infrarroja y b) encendedor eléctrico de cocina.

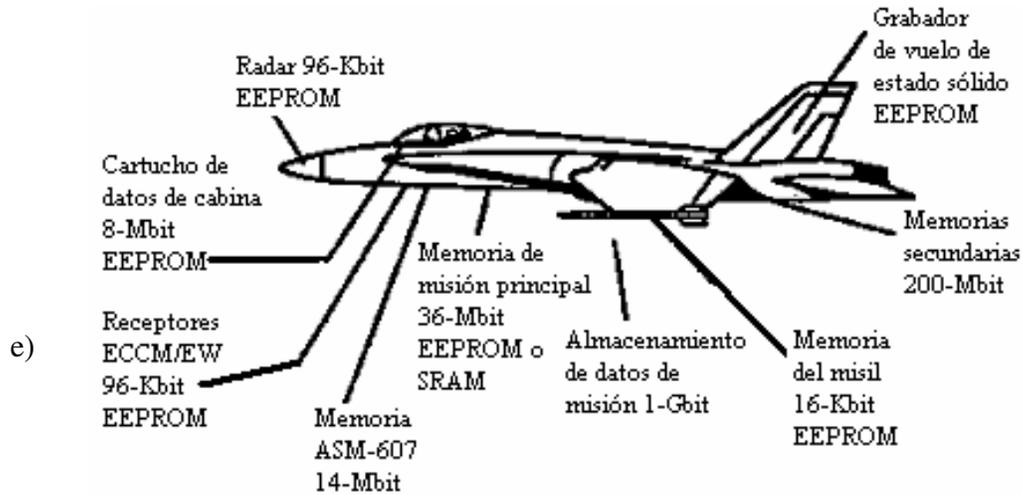
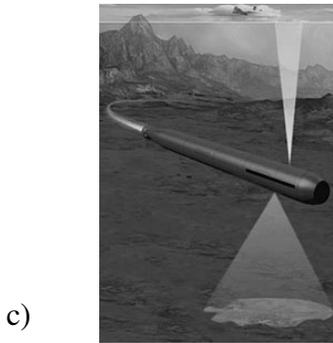
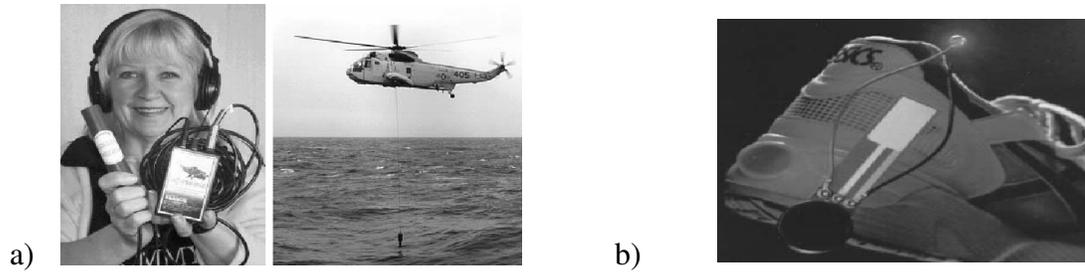


Figura 1.2. a) Sonar para comunicación con mamíferos marinos, b) velocímetro, c) sonar, d) sonar de baja frecuencia para protección del barco y e) memorias ferroeléctricas

Como sensores electromecánicos los dispositivos ferroeléctricos controlan los mecanismos de seguridad en sistemas de entrada, los interruptores de luz que responden a sonidos o

movimientos, los cinturones de seguridad en automóviles y la recepción y generación de sonidos de teléfono, por mencionar simplemente algunos ejemplos [2]. Una aplicación sencilla y cercana a nosotros son los encendedores eléctricos de cocina que venden en todas las tiendas. Algunas aplicaciones más complejas son como transductores, por ejemplo acelerómetros, hidrófonos, micrófonos, sonares, transformadores, filtros de onda, limpiadores ultrasónicos y transductores biomédicos, entre otros. Los dispositivos anteriores se pueden usar en diversas áreas como son medicina, biología, etc. [1,2]. Por su uso tan extendido, se ve claro que un estudio profundo de estos materiales y sus propiedades son requisito previo para mejorar su rendimiento. En particular se buscan propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, etc. En la actualidad se están fabricando nuevos materiales ferroeléctricos con el objetivo de obtener una respuesta de mayor sensibilidad y mejores propiedades mecánicas, eléctricas, etc.

1.2 EL FERROELÉCTRICO PbTiO_3

Uno de los materiales más aplicados, es el titanato de plomo, el cual posee una estructura cristalina denominada perovskita (tetragonal). En la figura 1.3 b), el ión plomo ocupa el sitio A, el ión titanio el sitio B y el ión oxígeno, está en las caras del paralelepípedo ocupando el sitio O. El titanato de plomo (PbTiO_3) es un material cerámico ferroeléctrico potencialmente apropiado para muchas aplicaciones, como son sensores infrarrojos y sensores piezoeléctricos, debido a su estructura perovskita altamente polar [3].

El PbTiO_3 en forma cerámica es muy difícil de sinterizar debido a su alta tetragonalidad ($c/a = 1.064$). La razón está en que durante el proceso del enfriamiento, al pasar por la temperatura de Curie, la fuerte anisotropía cristalina ($c=4.154 \text{ \AA}$; $a=3.899 \text{ \AA}$) crea tensiones

internas en la transición cúbica tetragonal, y como consecuencia las cerámicas resultan frágiles mecánicamente.

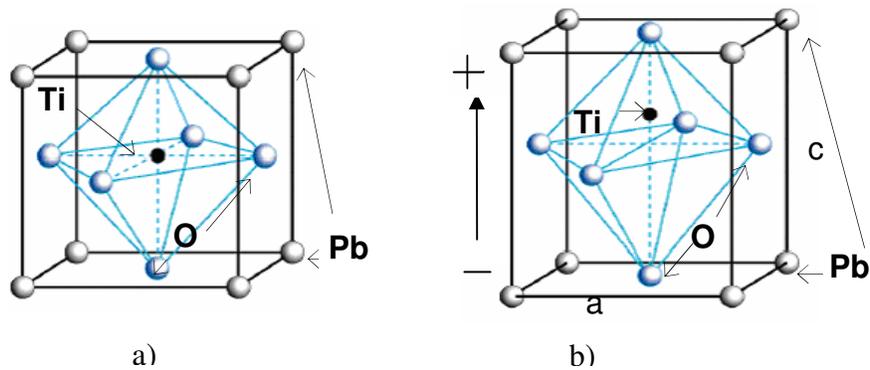


Figura 1.3. a) Estructura cúbica, b) Estructura perovskita (tetragonal) del PbTiO_3 .

Después de ser sometidas al proceso de polarización, el alto valor de polarización remanente (ver figura 1.4) y las propiedades piezoeléctricas que ellas exhiben, las convierten en materiales muy atractivos para muchas aplicaciones. En la figura 1.4 se muestra el cerámico en pastilla y la figura 1.5 muestra el ciclo de histéresis de la polarización eléctrica en función del campo eléctrico.



Figura 1.4. Cerámica ferroeléctrica [1].

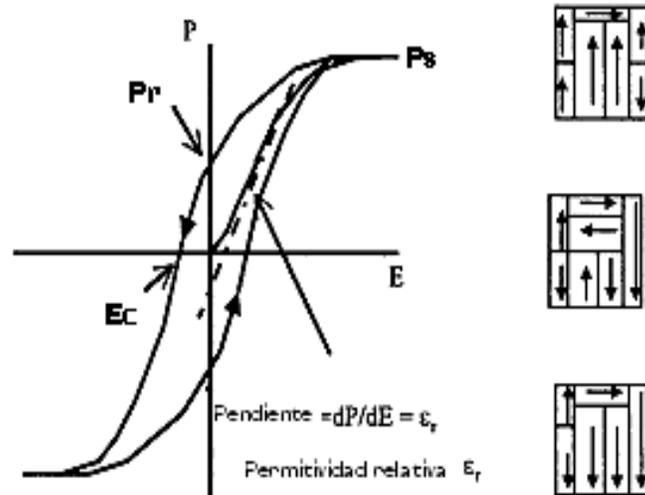


Figura 1.5 Ciclo de histéresis de los ferroeléctricos [1].

Está demostrado que esta fragilidad de las cerámicas de PbTiO_3 puede ser reducida grandemente mediante la sustitución parcial del Pb o el Ti por elementos de tierras raras o metales de transición, respectivamente [4]. La sustitución parcial de Pb o Ti en el PbTiO_3 produce compuestos modificados, los cuales se caracterizan para determinar sus propiedades, como la respuesta a la polarización, la sensibilidad a campos eléctricos, etc. Un estudio más profundo nos permite conocer cómo se acomodan los elementos con los que se dopa el material en la estructura cristalina, y conocer qué tipo de interacciones ocurren en el material. En nuestro caso, estudiamos las interacciones magnéticas. Se realizaron mediciones con la técnica EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica) en el ferroeléctrico en polvo $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, dopado con diferentes porcentajes de Cr_2O_3 . Este compuesto fue sintetizado en el laboratorio del Dr. Francisco Calderón Piñar en el Instituto de Materiales Reactivos (IMRE) en la Universidad de la Habana en Cuba, colaborador del Laboratorio de Mediciones Magnéticas y Biofísica (MMB) de la ESFM-IPN, a cargo del Dr. Rafael Zamorano Ulloa.

El Dr. Calderón, el Dr. Zamorano y sus respectivos laboratorios son miembros de la Red Latinoamericana de Ferroeléctricos; como parte de ésta, se sintetizan y caracterizan las muestras de los miembros de la red. Otros de los colaboradores como el Dr. Ernesto Suaste Gómez del CINVESTAV, llevan a cabo las aplicaciones tecnológicas de estos materiales. De esta manera, en esta tesis el objetivo propuesto es el siguiente.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

Respecto al ión cromo:

(A) Determinar si el ión cromo se introduce en la estructura cristalina de la perovskita.

En caso afirmativo:

(B) Medir el estado de espín del ión Cr.

(C) Determinar su estado de oxidación.

(D) Su ambiente local y simetría local.

(E) Identificar las especies paramagnéticas, y

(F) las interacciones magnéticas que presenta el material ferroeléctrico en polvo

$\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$.

CAPITULO 3

TEORIA E P R

3.1 EPR COMO TECNICA ESPECTROSCOPICA PARA CARACTERIZAR COMPUESTOS FERROELECTRICOS

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) es una técnica que se aplica a moléculas, iones o átomos que poseen electrones desapareados [5], por lo que resulta particularmente útil para el estudio de los compuestos con iones metálicos de transición, como es el caso del compuesto de este estudio. El espín del electrón y su momento magnético asociado son la base de la espectroscopia EPR.

EPR es una técnica espectroscópica de uso muy amplio en la caracterización magnética de todo tipo de compuestos con metales de transición y, en general, de cualquier compuesto paramagnético [5].

Los espectros de EPR poseen una gran cantidad de información acerca de las estructuras electrónicas, cambios en estados de oxidación [5], estado de espín y sus posibles cambios, entre otros.

EPR es una técnica espectroscópica en la que se inducen transiciones (resonantes) entre niveles de energía de una sustancia o compuesto paramagnético. En particular de los espectros EPR que típicamente se obtienen en los compuestos de Cr, Fe, Mn, Co, Mo, Ni, Cu, V, etc. [5], podemos obtener los parámetros “g” (factor espectroscópico), “A” (factor de acoplamiento hiperfino), “D” y “E” (factores del campo cristalino).

Una ventaja natural de esta espectroscopia es que la muestra paramagnética puede medirse en cualquier estado físico de la materia y que es no destructiva [5].

3.2 ATOMOS EN CAMPOS ELECTROMAGNETICOS

El primero en observar el fenómeno de átomos en un campo magnético fue el holandés Pieter Zeemann (1896): “Las líneas espectrales del sodio son modificados por la acción de un campo magnético externo. Las líneas de emisión se descomponen en multipletes (dobletes, etc.) característicos del elemento y dependientes del campo externo” [6].

Un átomo en fase gaseosa puede tener un momento dipolar magnético $\vec{\mu}$, el cual podrá interactuar con un campo magnético externo \vec{H} . Esta interacción es descrita por la expresión para la energía dada por [6]:

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (3.1)$$

El movimiento orbital electrónico es la fuente de un momento magnético en el átomo, que resulta directamente del momento angular \vec{L} de la carga. Para un electrón moviéndose en una órbita, se encuentra que μ_L tiene el valor [7]:

$$\mu_L = \left(-\frac{e}{2mc} \right) \vec{L} \quad (3.2)$$

donde L es un momento angular orbital, e y m son las magnitudes de la carga y de la masa del electrón, y c es la velocidad de la luz en el vacío. De aquí vemos que μ_L es proporcional al momento angular, pero en dirección opuesta debido a la carga negativa que posee el electrón. Esta proporcionalidad a menudo se expresa por la razón giromagnética $\gamma \equiv e/2mc$ (1.7×10^7 rad gauss⁻¹) como [7]:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$$

Por otro lado, el electrón también tiene un momento magnético intrínseco μ_s debido al espín electrónico, y dado por:

$$\vec{\mu}_s = 2 \left(-\frac{e}{2mc} \right) \vec{S} \quad (3.3)$$

Las contribuciones orbital y de espín se suman vectorialmente para cada electrón, y así obtener el momento magnético total del átomo.

En términos clásicos, la solución de la ecuación $W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ nos da la energía del dipolo en el campo dada como:

$$W = -\mu H \cos \theta \quad (3.5)$$

donde θ es el ángulo entre los vectores $\vec{\mu}$ y \vec{H} , y la energía puede variar continuamente con la orientación del momento magnético. Enfatizamos que en física clásica esta variación es continua. Sin embargo, la mecánica cuántica nos dice que este ángulo está cuantizado y puede tomar solamente $2J+1$ orientaciones [8, 9], donde J es el número cuántico para el momento angular total e igual a $\sqrt{J(J+1)}\hbar$. Las proyecciones permitidas de J (o μ) cuando el sistema se cuantiza a lo largo de la dirección del campo magnético están dadas por $m_j \hbar$, donde m_j es el número cuántico magnético que toma los valores

$$m_j = J, J-1, \dots, -J.$$

Si solamente tuviéramos el momento angular debido al espín (como en átomos estado base $^2S_{1/2}$), m_j sería

$$m_s = S, S-1, \dots, -S$$

donde S es el espín total electrónico. Con esto, las diferentes proyecciones de μ_s son:

$$|\mu_S| = 2 \left(-\frac{eh}{4\pi mc} \right) m_S \quad (3.5)$$

donde se substituyó el eigenvalor $m_S \hbar$ del operador S en la ecuación (3.3). Observamos que $|\mu_S|$ es proporcional a m_S , la proyección del espín S del átomo. Definiendo:

$$\text{magnetón de Bohr} = (eh/4\pi mc) = \beta_e = 9.2741 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss},$$

encontramos que la ecuación anterior resulta ser $|\mu_S| = 2 \beta_e m_S$ y las energías (Zeeman) permitidas para un átomo en un campo magnético son:

$$E_{m_S} = -\mu_S H = 2 \beta_e m_S H \quad (3.6)$$

Para un electrón libre se requiere una pequeña pero importante corrección a la ecuación anterior por medio de la electrodinámica cuántica [6, 10, 11], para escribirla como:

$$E_{m_S} = g_e \beta_e m_S H \quad (3.7)$$

donde el factor numérico 2 es cambiado a $g_e = 2.0023$. Dicha corrección se resume en las últimas dos cifras (23 diezmilésimas) del factor g_e . Experimentalmente la determinación del factor espectroscópico g llega fácilmente a esta cuarta cifra por lo que es indispensable incluirla. Así, en el caso de espín puro, los $2S+1$ niveles de energía están igualmente espaciados, teniendo una separación entre ellos de $g_e \beta_e H$, como se ilustra en la figura 3.1 para el caso de $S=1/2$.

Para un estado orbital degenerado de un átomo ($L \neq 0$), donde existe un importante acoplamiento entre L y S (acoplamiento Russell-Saunders [8-10]), tenemos que $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$, para cada J, $m_J = J, J-1, \dots, -J$, así

$$E_{m_J} = g_J \beta_e m_J H \quad (3.8)$$

donde

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.9)$$

g_J es conocido como el factor de Landé de desdoblamiento. Por ejemplo, para un estado $^2P_{1/2}$, $S=1/2$, $L=1$, $J=1/2$ y, así, $g_J=3/2$. Por supuesto, g_J debe convertirse en g_e cuando $L=0$.

3.3 PRINCIPIO BÁSICO EPR

El principio básico de EPR es el desdoblamiento de los niveles de energía electrónicos de los materiales paramagnéticos al aplicar un campo magnético H , es decir, el efecto Zeeman. En la experimentación se aplica un campo de microondas que da energía a los electrones (acomodados según la regla de Hund) que se encuentran en los diferentes niveles electrónicos; cuando el fotón de microondas de energía $h\nu$ iguala la diferencia de energías de los niveles electrónicos Zeeman, hay una transición de electrones de un nivel a otro (condición de resonancia $\Delta w = h\nu$), según las reglas de selección. Entonces observamos absorción de energía de microondas por la muestra. Para mayor resolución, los espectros que obtenemos consisten de las primeras derivadas de la absorción.

La figura 3.1 muestra el fenómeno para un sistema con espín $1/2$. Este efecto está dado en forma tensorial por [12-14]: $\mu_\beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}$. Una transición ΔE puede ser inducida entre estos niveles aplicando un campo magnético oscilante $H_1(t)$ de frecuencia ν_0 , perpendicular a H_0 tal que se cumpla la llamada ecuación de resonancia dada por la expresión:

$$\Delta E = h\nu_0 = g_e \beta_e H_0 \quad 3.10$$

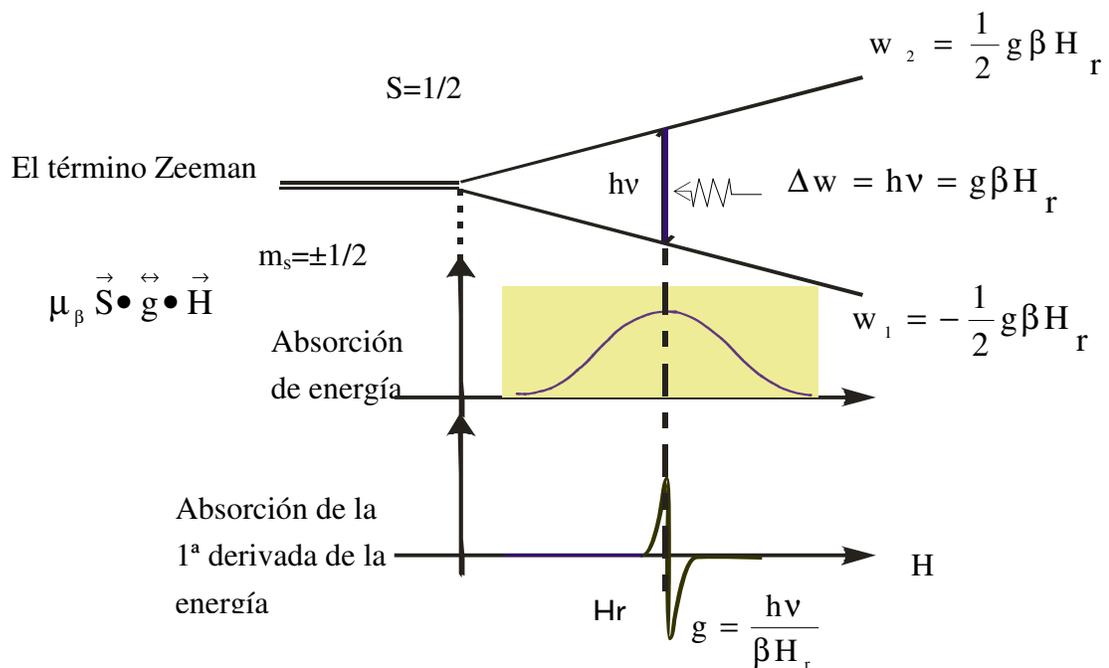


Figura 3.1. Efecto Zeeman para un sistema con espín $1/2$.

Si se sustituye $g_e=2.0023$, $\beta_e=9.2741 \times 10^{-21}$ erg/gauss, $h=6.6262 \times 10^{-27}$ erg s, encontramos que

$$\nu_0/H_0 = 2.8025 \text{ MHz/G.} \quad 3.11$$

3.4 HAMILTONIANO DE ESPÍN

En un ión paramagnético, como sabemos, sus niveles de energía son discretos. Estos niveles energéticos son los valores propios (eigenvalores) del operador hamiltoniano el cual representa la energía electrónica total del ión. Usualmente sólo el más bajo (energéticamente hablando) de estos niveles está poblado a temperaturas ordinarias de 300K ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$) y es éste el grupo de niveles de estado base, el cual es en la mayoría de

las veces el único involucrado en el experimento de resonancia, es decir, transiciones inducidas entre ellos bajo la influencia de un campo de microondas.

La energía de cada nivel dependerá de las propiedades del ión (carga eléctrica, masa, número atómico, etc.), del efecto del campo cristalino y del campo magnético aplicado, junto con las interacciones nucleares apropiadas.

Con todos estos términos, se busca un método formal para describir la energía en términos de un número pequeño de parámetros, los cuales también se busca que sean obtenidos experimentalmente.

La interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo y resumidos en la tabla 1, se efectúa mediante el hamiltoniano de espín que describe al sistema y todas las interacciones mencionadas. El Hamiltoniano está dado por [10, 14, 15]:

$$\hat{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_0 + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad \text{ó} \quad 3.12$$

$$\hat{H} = g\beta \vec{S} \cdot \vec{H} + A\vec{S} \cdot \vec{I} + D \left[S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

donde el primer término se refiere a la interacción electrónica Zeeman, el segundo término representa la interacción hiperfina, y el tercero y cuarto términos se refieren al campo cristalino, donde \vec{g} , \vec{A} y \vec{D} son los tensores de tercer orden, \vec{g} espectroscópico, \vec{A} de interacción hiperfina y \vec{D} de campo cristalino, respectivamente.

Las interacciones magnéticas son anisotrópicas por naturaleza y por lo tanto, son descritas en lo general por cantidades tensoriales. Este es el caso del momento magnético, $\vec{\mu}$, anisotrópico de cada electrón. La propiedad de anisotropía de $\vec{\mu}$ está medida por el factor espectroscópico (tensorial) g .

Las soluciones de este hamiltoniano se comparan con los espectros EPR para determinar las g 's de las señales y los demás parámetros paramagnéticos del sistema.

3.4.1 TÉRMINO ZEEMAN ELECTRÓNICO

La expresión más general que representa la interacción Zeeman entre un campo magnético \vec{H}_0 y el espín \vec{S} es [10-15]:

$$\hat{H}_{ze} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_0 \quad 3.13$$

\vec{H}_0 y \vec{S} son los valores de campo magnético externo y de espín electrónico, respectivamente y \vec{g} es un tensor. La expresión $\vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}_0$ puede ser escrita en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} S_x & S_y & S_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{pmatrix} \quad 3.14$$

donde $H_x, H_y, H_z, S_x, S_y, S_z$ son las tres componentes escalares de los valores \vec{H}_0 y \vec{S} , definidos en términos de un sistema de ejes X, Y, Z fijo en la molécula.

Se encuentra también que el tensor g es muchas veces simétrico, es decir, $g_{xy} = g_{yx}$ y así sucesivamente. Con esto se infiere que el tensor \vec{g} tiene una matriz simétrica, la cual puede ser diagonalizada por medio de una matriz apropiada de transformación [16]:

$$M \vec{g} M^{-1} = \vec{g} \text{ (diagonal)} \quad 3.15$$

La transformación correspondiente a una reorientación de los ejes y la matriz de transformación M definen la orientación de los “nuevos ejes principales” con respecto a los anteriores. En el nuevo sistema de referencia que diagonaliza al tensor \vec{g} , el hamiltoniano Zeeman se escribe como:

$$\hat{H}_{ze} = \beta(g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z) \quad 3.16$$

Las componentes de g (g_{xx} , g_{yy} y g_{zz}), miden la componente de momento magnético en las direcciones principales XX, YY y ZZ del campo magnético. Se tiene simetría esférica de $\mu(g)$ del electrón, cuando $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}$.

El átomo de hidrógeno posee simetría esférica; el hamiltoniano de espín tiene un factor g isotrópico para el electrón y una interacción hiperfina isotrópica, A , entre el electrón y el núcleo. En la mayoría de las moléculas estas cantidades varían con la dirección del campo magnético aplicado y el hamiltoniano de espín es anisotrópico.

SIMETRÍA AXIAL

Si el tensor \vec{g} es anisotrópico, es decir, no se cumple $g_{xx}=g_{yy}=g_{zz}$, puede mostrar simetría axial, es decir, $g_{xx}=g_{yy} \neq g_{zz}$. Usualmente, en la literatura EPR se escribe $g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$ y $g_{zz}=g_{\parallel}$.

Aquí se supone que el campo magnético es aplicado a un ángulo θ del eje Z en el plano XZ (confinar H_0 a este plano es conveniente e implica, sin pérdida de generalidad, como la localización de los ejes X y Y es arbitraria en el plano perpendicular a el eje Z, por tanto $H_y=0$). Reescribiendo H en componentes $H\cos\theta$ paralelo a Z y $H\sin\theta$ paralelo a X, el término Zeeman H_{ze} se escribe:

$$\hat{H}_{ze} = \beta H(g_{\parallel}S_z \cos\theta + g_{\perp}S_x \sin\theta) \quad 3.17$$

donde $S_x = (1/2)(S_+ + S_-)$, escrito en términos de los operadores de creación y aniquilación.

BAJA SIMETRIA

Cuando el problema tiene baja simetría (menor que la axial), al aplicar un campo magnético en una dirección arbitraria, usando los cosenos directores l,m,n con respecto a los ejes X, Y, Z el hamiltoniano de espín queda como:

$$\hat{H}_{ze} = \beta H (g_{xx} l S_x + g_{yy} m S_y + g_{zz} n S_z), \quad 3.18$$

que corresponde a la simetría también llamada rómbica ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$).

3.4.2 TÉRMINO DE INTERACCIÓN HIPERFINA

Por interacción hiperfina [10-15] se entiende la interacción de los electrones desapareados con el momento magnético de un núcleo o varios núcleos vecinos.

También se observa en los espectros EPR el desdoblamiento hiperfino que es debido a la interacción del espín electrónico con el espín nuclear del sistema, el cual desdobla cada nivel Zeeman en $2I+1$ niveles, donde I es el espín nuclear [15]. De forma tensorial, el término está dado por: $\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$; en esta relación A da la magnitud de la interacción hiperfina. La figura 3.2 muestra como la interacción hiperfina desdobla los niveles Zeeman para un sistema $S= 5/2$ e $I=5/2$.

Existen dos tipos de interacción hiperfina. El primer tipo es la interacción clásica de los dipolos $\vec{\mu}_s$ y $\vec{\mu}_I$ separados una distancia \vec{r} , dada por [10]:

$$E_{dip} = \frac{\vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_s \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})}{r^5} \quad 3.19$$

Por el principio de correspondencia, el hamiltoniano cuántico para esta interacción es:

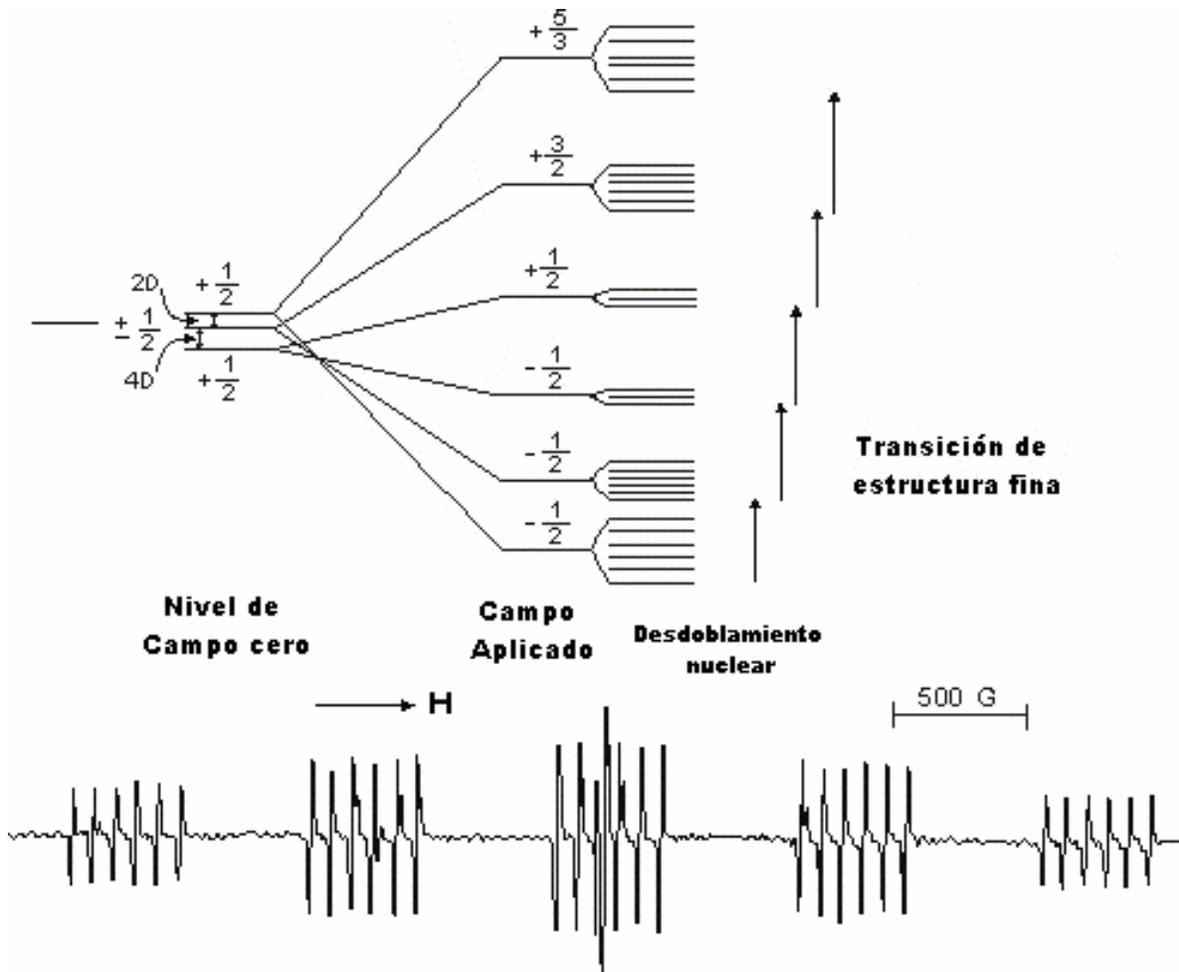


Figura 3.2. Se muestra cómo la interacción hiperfina desdobra los niveles Zeeman para un sistema $S= 5/2$ e $I=5/2$.

$$\hat{H}_{dip} = g_e \beta_e g_n \beta_n \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} + \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad 3.20$$

La segunda interacción no es clásica y proviene de la probabilidad diferente de cero de encontrar al electrón en la región nuclear ($0 \leq r \leq a_0$), donde a_0 es el radio de Bohr; es decir, es proporcional al cuadrado de la función electrónica valuada en el núcleo. Fermi demostró

que esta interacción es isotrópica y es llamada interacción de contacto o interacción de Fermi, la cual está dada por [10-17]:

$$\hat{H} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_n |\Psi(0)|^2 \quad 3.21$$

donde $\Psi(0)$ es la función de onda electrónica valuada en el núcleo.

Si la molécula contiene uno o más núcleos vecinos al electrón desapareado con un momento dipolar magnético, resulta un desdoblamiento hiperfino de los niveles de energía magnéticos del electrón desapareado (aún cuando no se haya aplicado un campo magnético externo) debido a la interacción de cada núcleo con el momento magnético electrónico.

Cuando las condiciones experimentales son favorables, esta interacción se manifiesta en que cada línea se desdobra en un multiplete de $2I+1$ líneas, donde I es el espín del núcleo vecino responsable de la interacción.

3.4.3 TERMINO DE CAMPO CRISTALINO

Otra interacción observable por EPR es la de Campo Cristalino [10-14], que de forma tensorial está dada por: $\vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$. Es la interacción del espín del electrón con el campo eléctrico de las cargas de los iones vecinos colocados en simetrías específicas. Este término se expresa como [10-14]:

$$D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad 3.22$$

En la figura 3.3 observamos como el desdoblamiento de niveles electrónicos depende de la interacción del ión con el campo eléctrico de las cargas de los iones vecinos colocados en simetrías específicas. Se muestran varios casos.

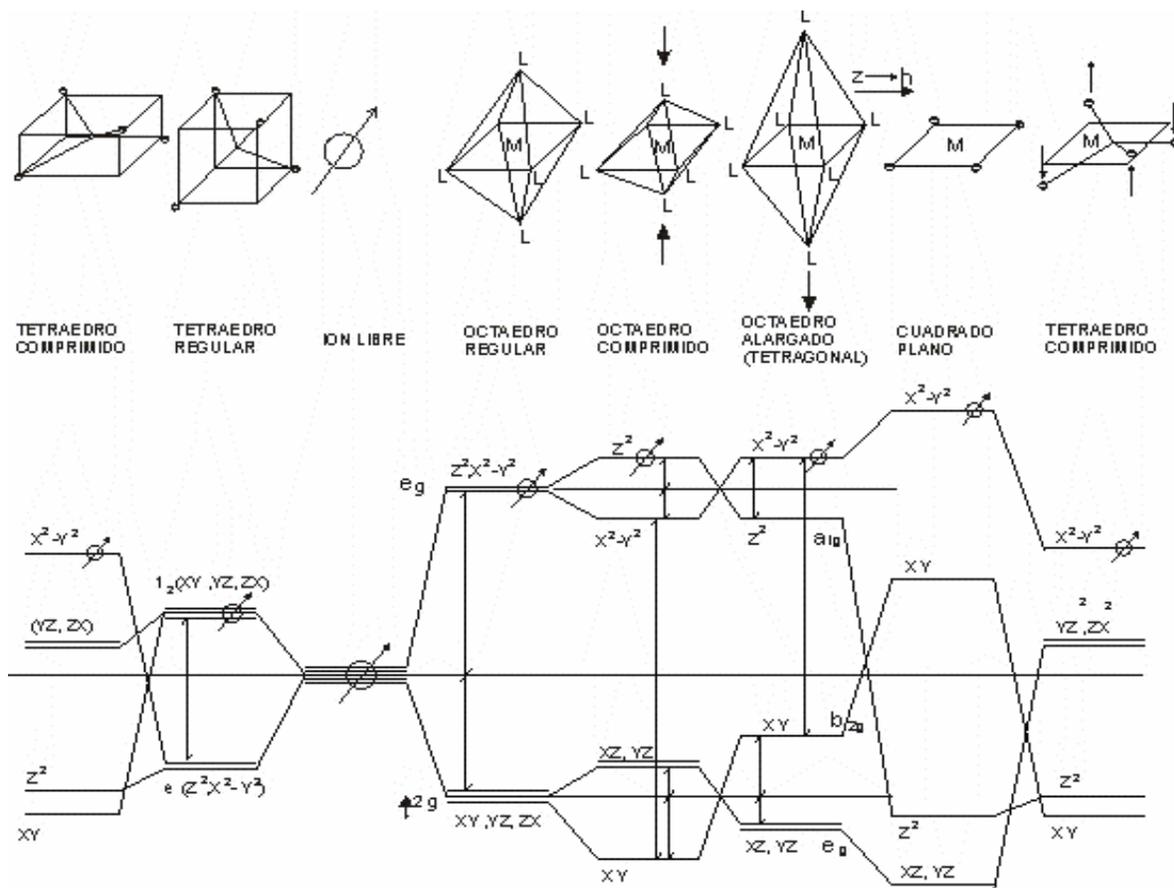


Figura 3.3. Interacción de campo cristalino de un electrón en la capa 3d con sus iones vecinos colocados en simetrías específicas. Abajo se muestran los desdoblamientos de niveles electrónicos correspondientes.

CAPITULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESIS DE LOS CERÁMICOS $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$

La preparación de muestras fue hecha en el laboratorio del Dr. Calderón en el Instituto de Materiales Reactivos de la Universidad de la Habana, Cuba, y se utilizó el método cerámico [1].

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CERÁMICOS MEDIANTE OTRAS TÉCNICAS

Otras técnicas por las cuales se caracterizó el material ferroeléctrico en polvo fueron: difracción rayos X y mediciones eléctricas. Los rayos X se realizaron en el Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de la Habana, Cuba; y en el CINVESTAV Querétaro por el Dr. Martín Yáñez Limón. Las mediciones eléctricas fueron realizadas en la Universidad de la Habana por el Dr. Calderón.

4.3 PRELIMINARES A LA TOMA DE ESPECTROS EPR

Los espectros EPR fueron tomados en el Laboratorio MMB de la ESFM del IPN. En este laboratorio se encuentra un espectrómetro EPR JEOL JES-RE3X mostrado en la figura 4.1. Se llevaron a cabo mediciones a 300 K y a 77 K. Se varió la potencia de microondas desde 1 mW hasta 40 mW [17] a una frecuencia de microondas alrededor de 9.45 GHz (Banda X). Estas mediciones se realizaron en las cinco muestras en polvo de $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ dopado con 0%, 1%, 2%, 4% y 5% de Cr, respectivamente. Las muestras se denominan como 0, 1, 2, 4, 5.

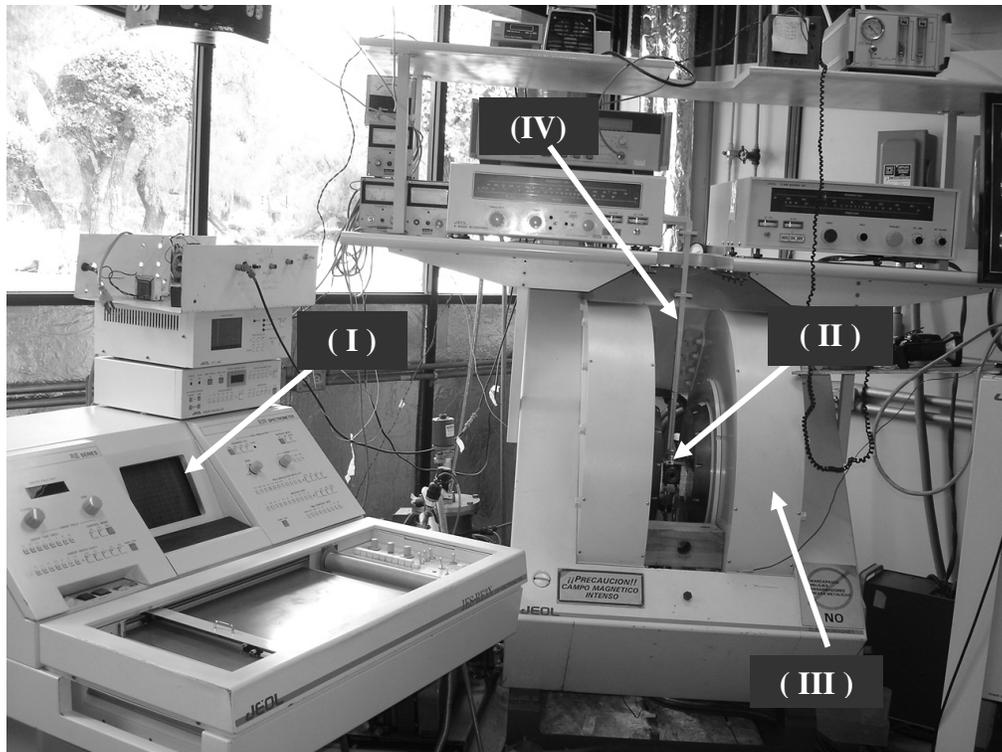


Figura 4.1 Espectrómetro EPR JEOL JES-RE3X. (I) Consola de control EPR, (II) Cavidad resonante, (III) Electroimán y (IV) Guía de las microondas.

Las mediciones se comienzan colocando la muestra en un tubo eppendorf de plástico. La cantidad de muestra es del orden de mg, esto debido a la alta sensibilidad del aparato. El tubo eppendorf con la muestra se coloca dentro de la cavidad resonante del espectrómetro, figura 4.2, para lo cual usamos la regla de banda X para asegurarnos de que la muestra quede en el centro de la cavidad [18].

Con el diagrama del espectrómetro mostrado en la figura 4.3 explicamos su funcionamiento [18]. La fuente de microondas alimenta a la T “mágica”, la cual puede ser considerada análoga a un puente de Wheatstone [18]. El brazo 1 del puente termina en la cavidad resonante. Se usa una cavidad resonante porque no permite tener pérdidas de la energía

electromagnética de las microondas, y así toda la energía está disponible para bañar a la muestra.

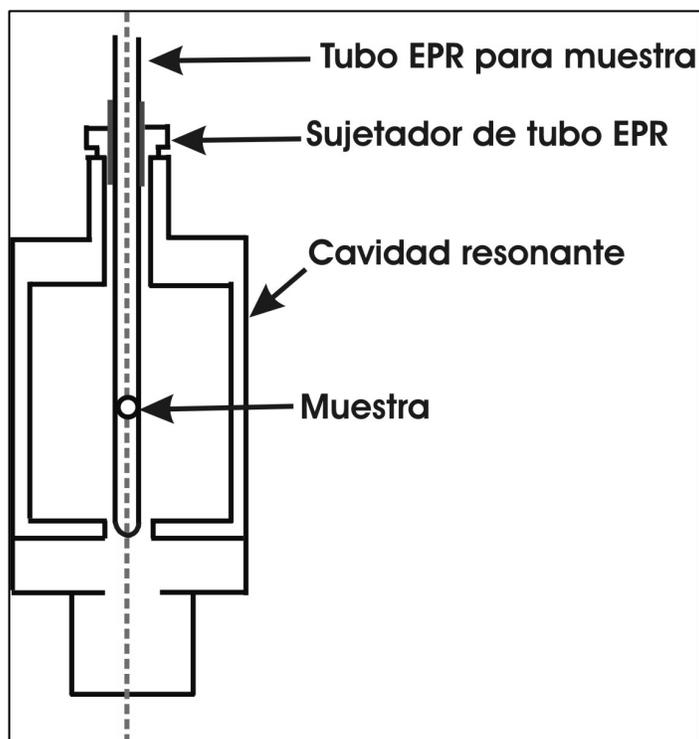


Figura 4.2. Cavidad resonante con tubo eppendorf y muestra.

La cavidad cilíndrica está diseñada para que las ondas permanezcan en estado estacionario con la máxima variación de amplitud de su campo magnético $H_{\mu\omega}$ en el centro de la cavidad, teniendo así un sistema en equilibrio. De esta manera se logra alta sensibilidad. La cavidad resonante opera en el modo TE₀₁₁. En el centro de la cavidad se concentra el máximo de campo magnético y mínimo de campo eléctrico, como se muestra en la figura 4.4. La muestra está localizada dentro de la región de máximo $H_{\mu\omega}$, dentro de la cavidad, la cual a su vez está situada en un campo magnético externo H_{dc} y H_{mod} perpendicular a $H_{\mu\omega}$.

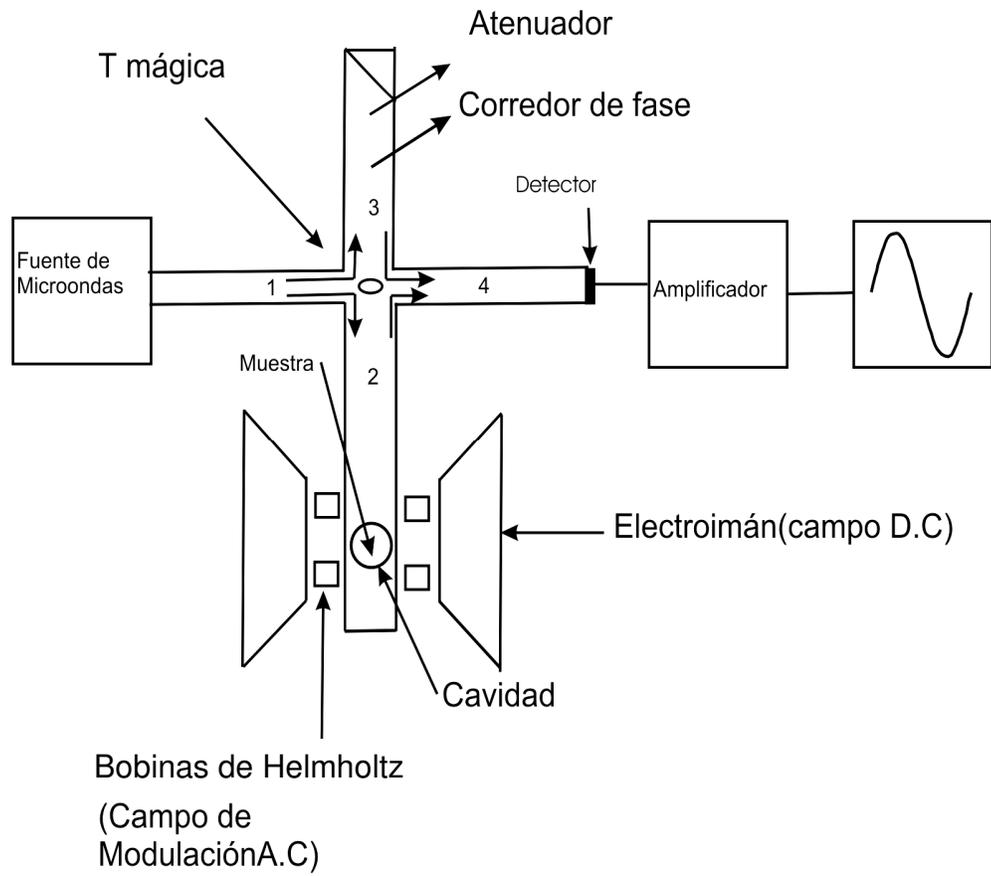


Figura 4.3 Diagrama del espectrómetro EPR.

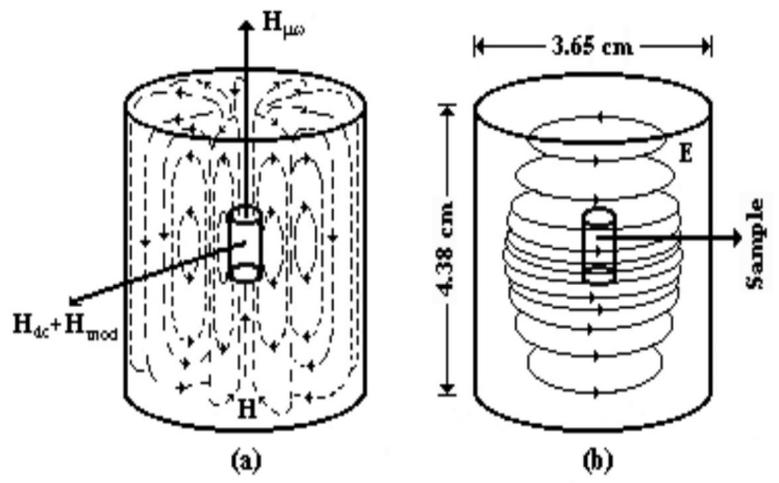


Figura 4.4. a) Campo magnético en la cavidad, y b) campo eléctrico en la cavidad.

Las observaciones experimentales EPR en espectrómetros con sistemas de detección por modulación de campo magnético, como es nuestro caso, proporcionan a la salida señales que son proporcionales a la pendiente de la línea de absorción [18, 19] (primera derivada), como se indica en la figura 4.5.

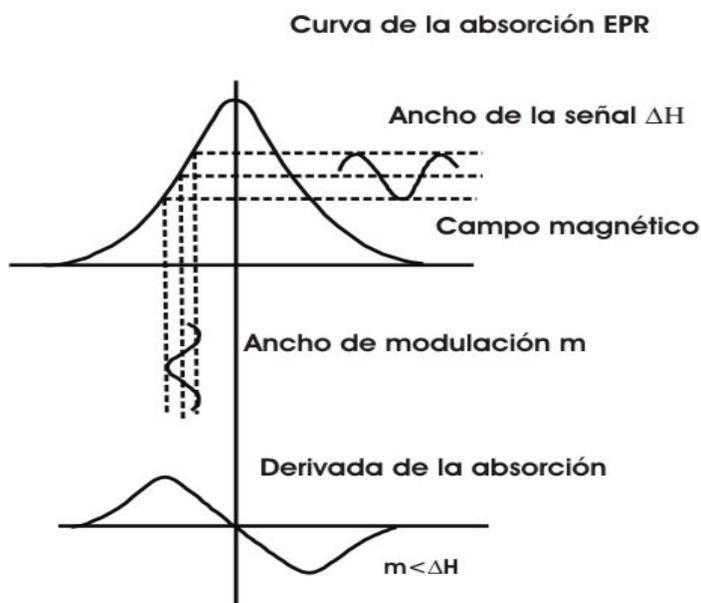


Figura 4.5. Absorción EPR y primera derivada de la absorción.

Cuando en la cavidad se cumplen las condiciones de resonancia, la muestra absorbe del campo de microondas cierta energía $h\nu$ con la que pasa a un estado excitado. Cuando ocurre la absorción se observa una disminución en la potencia que llega al detector, como se ilustra en la figura 4.6. En este esquema simplificado se muestra un generador de microondas (Klystron), la guía de ondas, el tubo porta muestra, un polo del electroimán y el detector.

El espectrómetro EPR utilizado en este trabajo cuenta con dos fuentes de microondas, una en banda X (9.45 GHz) y otra en banda Q (35 GHz). El electroimán produce entre sus polos

campos sumamente precisos desde 0 hasta 14000 gauss. La energía de las bobinas en el electroimán, es suministrada por una fuente de poder enfriada por agua.

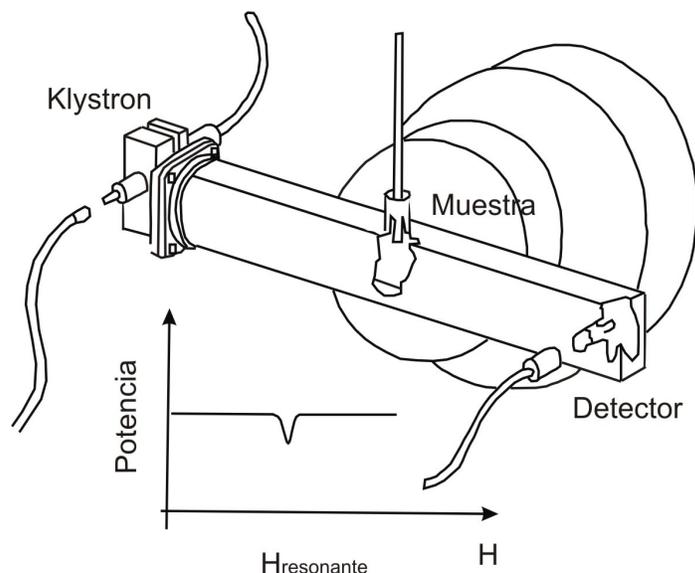


Figura 4.6. Fuente de microondas, electroimán y detector.

La sensibilidad es otra de las características importantes del espectrómetro EPR, como se dijo al principio. Por sensibilidad se entiende la posibilidad de detectar un número pequeño de entidades paramagnéticas [20]. La sensibilidad está dada por la siguiente expresión:

$$N = 4 \times 10^{10} \Delta H \text{ espines}$$

donde N es el número de espines por mol que se puede detectar y ΔH es el ancho medido en gauss de la curva de absorción. El ancho de la curva se mide en gauss ya que en la mayoría de los espectrómetros EPR se varía el campo magnético alrededor del valor de resonancia y, por consiguiente, manteniendo constante el valor de las microondas.

Al realizar un estudio EPR, se hace que la muestra paramagnética experimente un campo externo H_{dc} que hace precesar los dipolos magnéticos electrónicos en la dirección del campo magnético.

4.4 DETECCIÓN EXPERIMENTAL EPR

El espectrómetro está conectado a una estación de trabajo ES-PRIT, la cual consta de una computadora HP-9000 con una tarjeta de conversión analógica digital (A/D).

El equipo de cómputo consta de una de una estación de trabajo HP-9000 Serie 400, con procesador de 32 bits, disco duro de 600 MB, unidad de cinta DAT, monitor de 16 pulgadas de 1280 x 1024 puntos, con 256 colores, y Plotter HP.

El paquete de programación JEOL ES-PRIT [21] realiza las operaciones de adquisición y procesamiento de datos, simulación [22], impresión de gráficas en el plotter y utilería para archivos.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RAYOS X Y MEDICIONES ELÉCTRICAS

El estudio estructural ha sido llevado a cabo por nuestros colaboradores. Los rayos X fueron tomados por duplicado en la Universidad de la Habana, Cuba, y en CINVESTAV Querétaro. En este último se usó un difractor Rigaku con las siguientes condiciones de operación: radiación K alpha del cobalto, longitud de onda 1.7889 Å, paso 0.02°, tiempo de integración de 0.4 seg, voltaje de operación 30 kV y una corriente de 16 mA. En la figura 5.1 se muestran los resultados de rayos X para las muestras 4 y 5. El programa de ajuste de los rayos X da el compuesto $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.44}\text{Ti}_{0.56})\text{O}_3$ y no se detectan fases secundarias [23]. La cantidad de cromo en ambas muestras no es suficiente para ser detectado en ninguno de los dos estudios de rayos X, lo cual es entendible considerando que el límite de detección de esta técnica es del orden del 5% de un elemento [24].

Sobre las mediciones eléctricas se tiene: al variar la concentración de cromo, de la muestra 1 a la 5, aumenta la temperatura de Curie, es decir la temperatura del máximo de la transición ferroeléctrica a paraeléctrica. Como el Cr^{3+} es mayor que el Ti^{4+} o el Zr^{4+} , parece que aumenta la tetragonalidad del sistema. La temperatura de Curie varía poco y hemos observado la energía de activación por encima y por debajo de la transición. Los datos de la presencia de Cr^{3+} , determinados con EPR, garantizarían un mecanismo de vacancia de oxígeno o huecos, a la manera de compuestos semejantes reportados anteriormente [24].

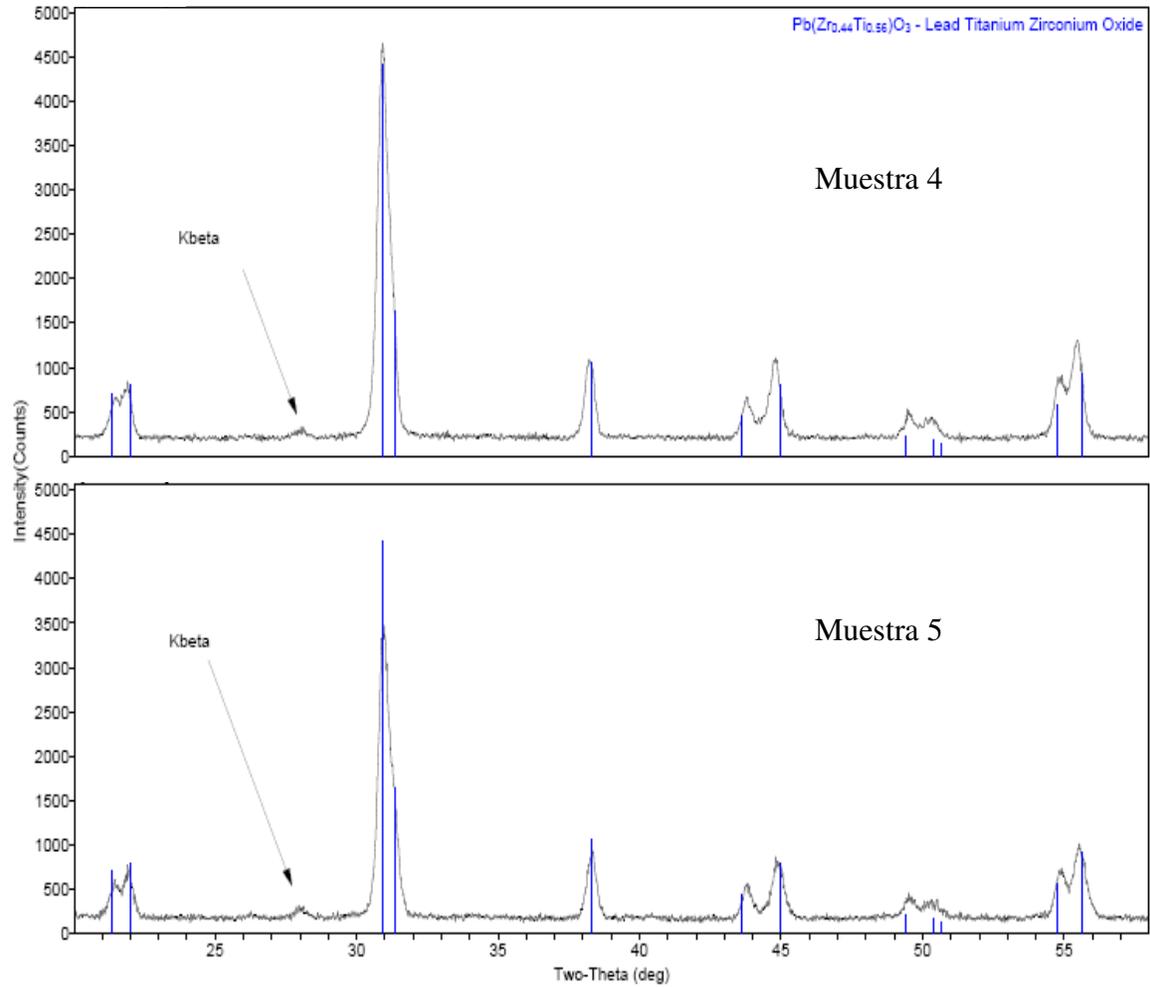


Figura 5.1. Rayos X de las muestras 4 y 5.

5.2 E. P. R.

Al realizar las mediciones con el espectrómetro EPR se obtuvieron los espectros para las diferentes muestras del ferroeléctrico en polvo a temperatura de 300 K. La muestra 0 produjo el espectro de la figura 5.2, donde se encuentran dos señales, R y C. La señal R tiene una $g = 2.1295$ a un campo de 317 mT. Para la señal C se encontraron los valores $g_{\parallel} = 1.9194$, $g_{\perp} = 1.9355$ y $g_{\text{iso}} = 1.9301$.

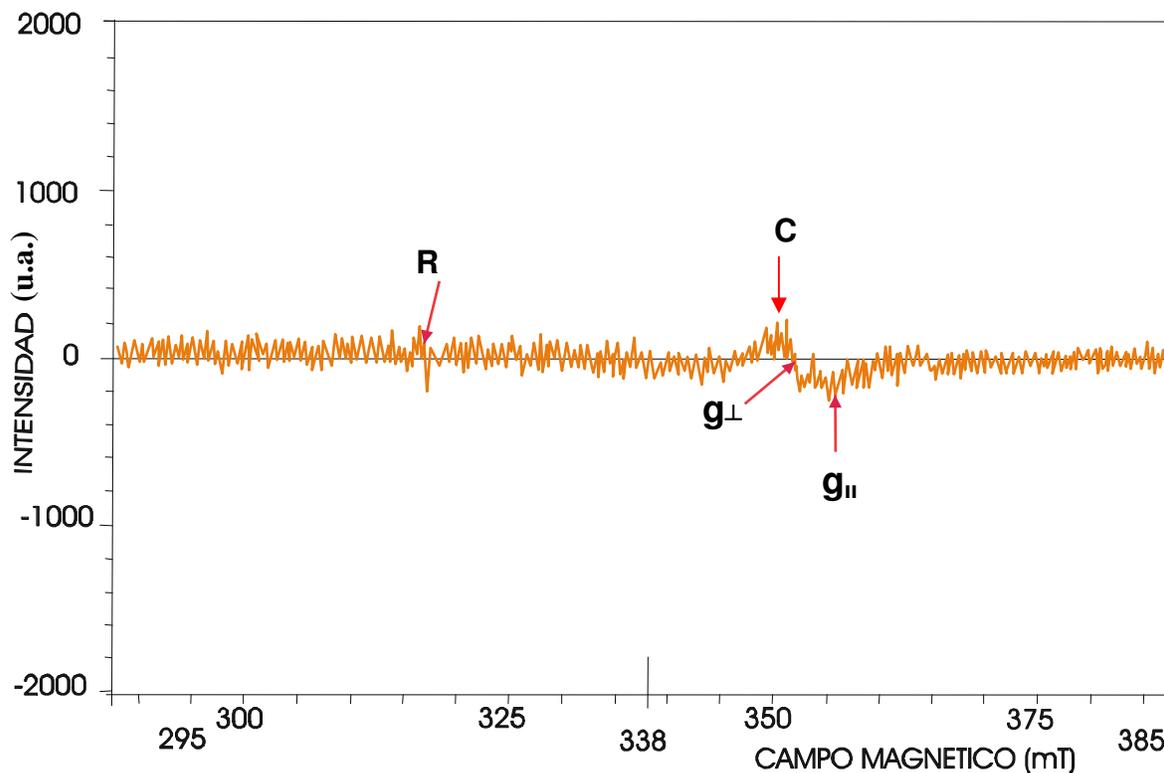


Figura 5.2. Espectro de la muestra 0. Se distingue una señal C alrededor de 350 mT y una pequeña señal R a 317 mT.

Las muestras 1, 2 y 5 muestran a 300 K y a 77 K, con mucha precisión, el mismo espectro excepto que la intensidad de éste va creciendo al ir de la muestra 1 a la 2 y a la 5, por esa razón no es necesario presentar el espectro de la muestra 1. Se presentan sólo los espectros de la muestra 2 y 5. Para la muestra 1, tenemos la señal B con $g_{B\perp} = 1.9731$ y $g_{B\parallel} = 1.9441$; la señal B* presenta $g_{B*\perp} = 1.9352$ y $g_{B*\parallel} = 1.9257$. La muestra 2 también presenta dos señales, B y B*, que aparecen en la figura 5.3. Para la señal B tenemos $g_{B\perp} = 1.9720$ y $g_{B\parallel} = 1.9462$ en campos de 345.2 mT y 350,31 mT, respectivamente. En la señal B* tenemos $g_{B*\perp} = 1.9360$ y $g_{B*\parallel} = 1.9204$ en campos de 352.14 mT y 355.0 mT, respectivamente.

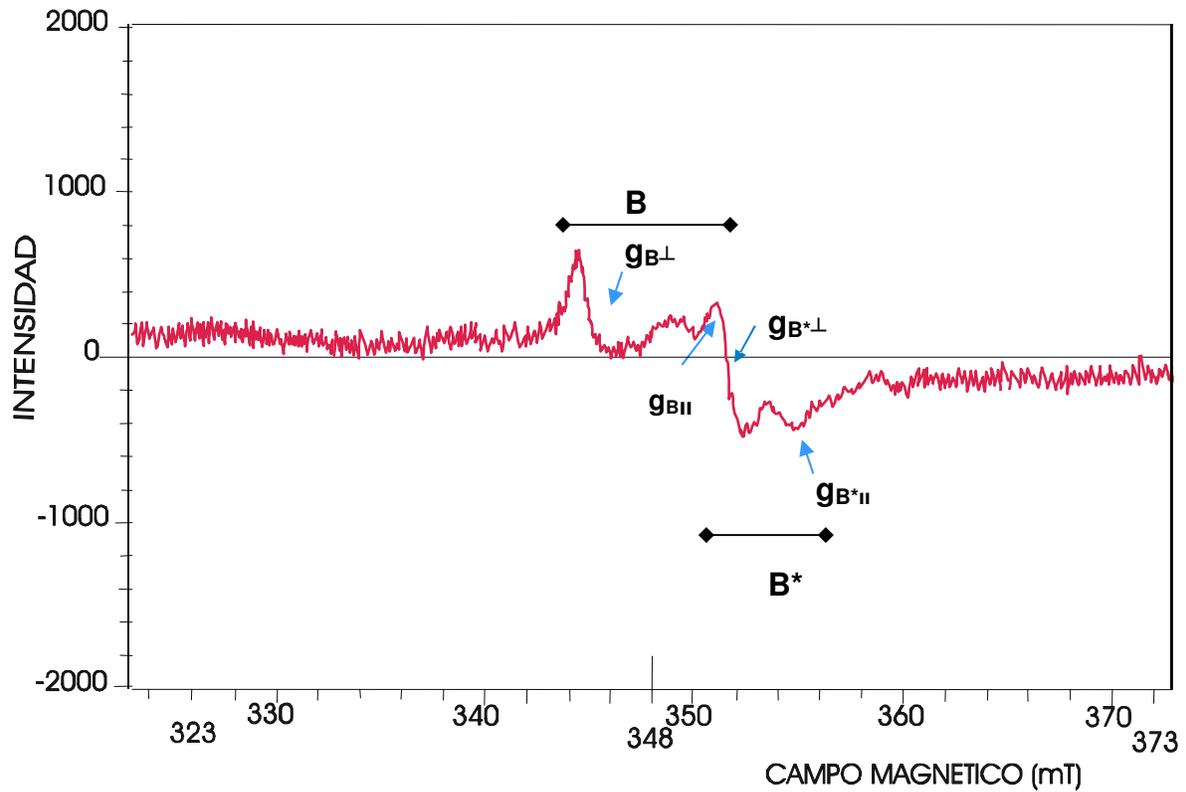


Figura 5.3. Espectro EPR de la muestra 02. Se distinguen dos grupos de señales, B y B*.

La muestra 5 presenta dos señales, B y B*, como se muestra en la figura 5.4. Para la señal B tenemos $g_{B\perp} = 1.9726$ y $g_{B\parallel} = 1.9424$ en campos de 345.35 mT y 350.71 mT, respectivamente. En la señal B* tenemos $g_{B^*\perp} = 1.9350$ y $g_{B^*\parallel} = 1.9189$ en campos de 352.04 mT y 355.0 mT, respectivamente.

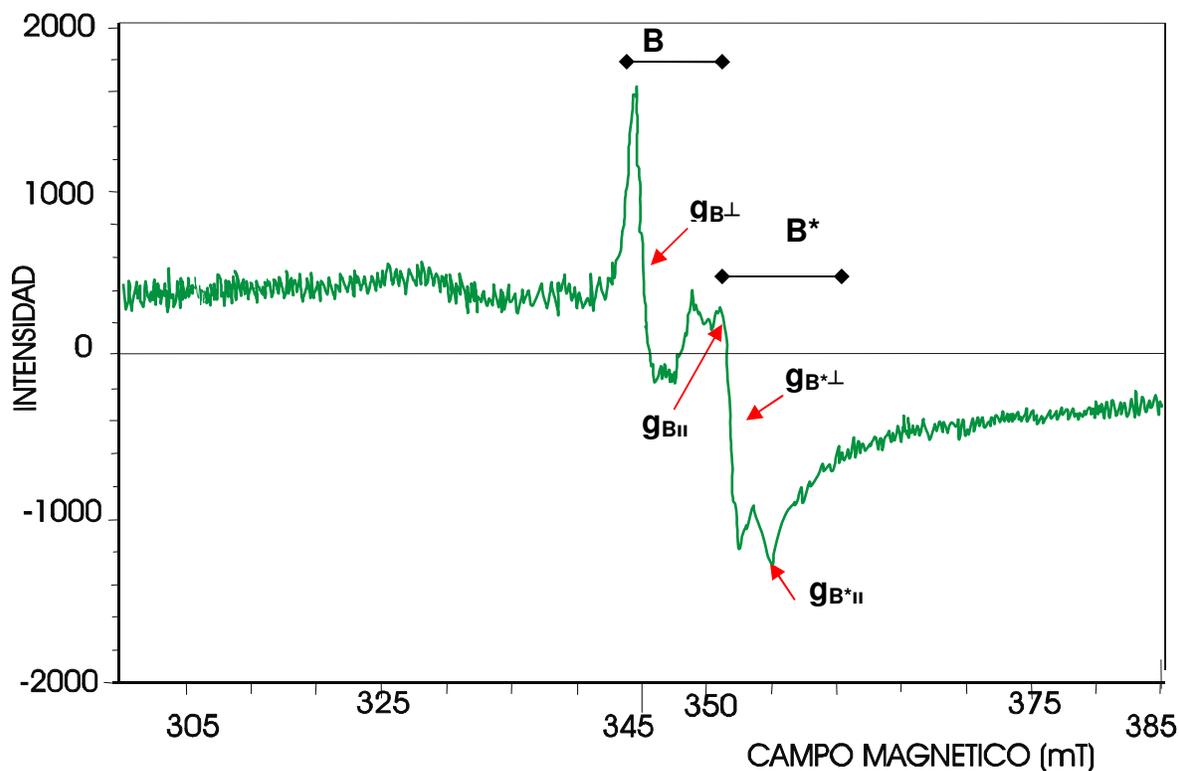


Figura 5.4. Espectro EPR de la muestra 5.

La muestra 4 presenta las dos señales B y B* que presentan los espectros anteriores, y adicionalmente presenta las señales H, G y DPPH, como se muestra en la figura 5.5. Para la señal B tenemos $g_{B\perp} = 1.9762$ y $g_{B\parallel} = 1.9424$ en campos de 344.74 mT y 350.71 mT, respectivamente. En la señal B* tenemos $g_{B^*\perp} = 1.9384$ y $g_{B^*\parallel} = 1.9189$ en campos de 351.43 mT y 355.0 mT, respectivamente. La señal G tiene una $g_G = 2.0755$ a un campo de 328.21 mT. La señal H presenta una $g_H = 2.1449$ a un campo de 317.6 mT. La señal de DPPH tiene una $g = 2.0036$ (a 340 mT) conocida, pues el DPPH es un marcador estándar para la técnica de EPR.

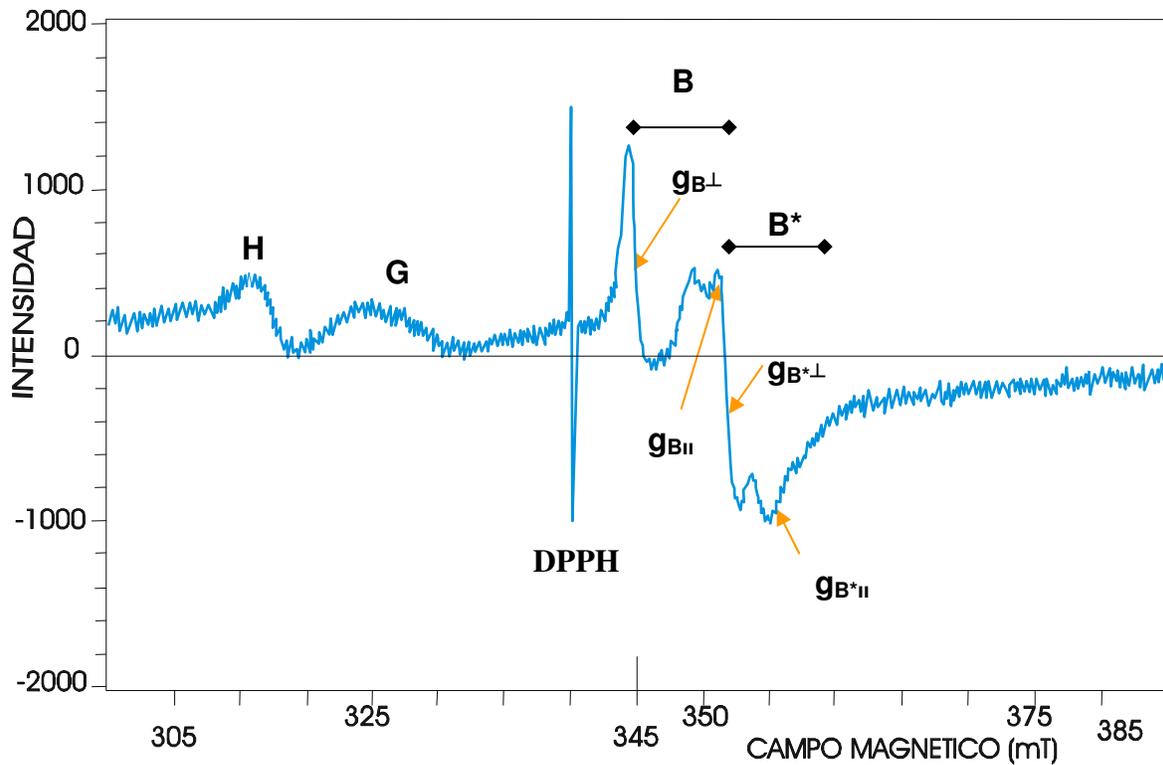


Figura 5.5. Espectro EPR de la muestra 4.

De la fórmula química del ferroeléctrico, $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$, empezamos por ver los arreglos electrónicos de cada elemento. El Cr tiene un arreglo electrónico $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$, con estados de oxidación +6, +5, +3, +2. Los compuestos del Cr en estado de oxidación Cr^{6+} no son paramagnéticos, pues la configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$. El Cr^{5+} tiene configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^1$, lo cual lo hace un ente paramagnético, con estados de espín $5/2, 3/2, 1/2$, correspondientes a un espín alto, medio y bajo, respectivamente. El ión Cr^{3+} tiene configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^3$. Para Cr^{3+} los estados de espín posibles son únicamente $S = 1/2$ y $3/2$, correspondientes a un desdoblamiento de

campo cristalino débil y medio, respectivamente. El Cr^{2+} no es paramagnético debido a su configuración electrónica, que es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^4$, es decir tiene los cuatro electrones del orbital d apareados; esto es porque tenemos una estructura cristalina tetraédrica (perovskita) que provoca un desdoblamiento de los niveles electrónicos, este desdoblamiento tiene una separación grande de los niveles de energía como para que los electrones puedan ser colocados según la regla de Hund (ver figura 3.3), por esto los electrones se quedan en los dos niveles de energía más bajos. Los demás elementos en el compuesto no son paramagnéticos, pues de estudios anteriores [1, 25-26] se sabe que el estado de oxidación del titanio es $4+$ (Ti^{4+}) y el estado de oxidación del Plomo es $2+$ (Pb^{2+}), por lo que no pueden ser detectados por EPR al no tener electrones desapareados. O sea, que sólo esperamos señales de Cr^{3+} o bien Cr^{5+} .

De la fórmula química de nuestro compuesto ($\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$), el Ti^{4+} es substituido por Zr^{4+} en los sitios B y el Sr^{2+} substituye al Pb^{2+} en los sitios A de la estructura perovskita de este material [1,25-26]. Adicionalmente se introduce Cr substituyendo al Ti en sitios B en todas las muestras [27, 28, 29], tal como se muestra en la figura 5.6. La muestra 0 no contiene Cr por fabricación y es la muestra blanco (silenciosa en EPR).

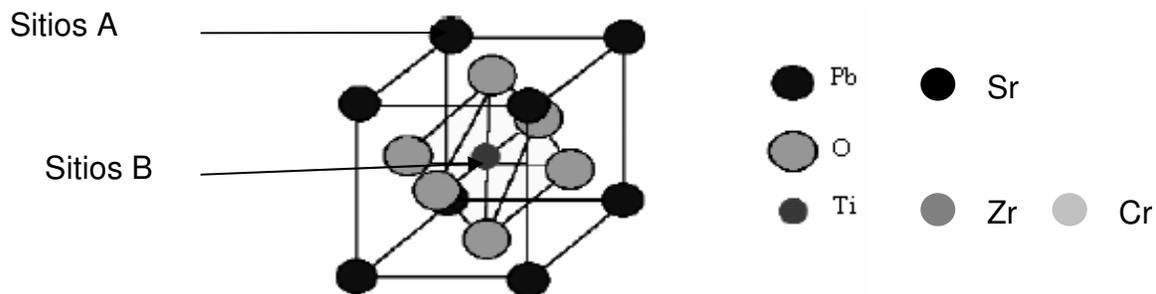


Figura 5.6. Estructura perovskita del ferroeléctrico $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \%wt Cr}_2\text{O}_3$, con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$.

La figura 5.7 muestra el espectro EPR de la muestra 0 a 300 K. La señal R se encuentra en un campo de 317 mT y $g = 2.0134$. La señal C es axial con $g_{\perp} = 1.965$ y $g_{\parallel} = 1.9181$; ambas señales son pequeñas y apenas si sobresalen del nivel de ruido. Así, la muestra blanco, cuya fórmula química indica que no debe dar espectro EPR, muestra la resonancia R, que proponemos se debe a Fe^{3+} , y la señal axial C, la cual, como veremos más adelante corresponde a un espectro de Cr. Al bajar la temperatura a 77 K, la señal R desaparece y la señal C se mantiene pequeña. El Cr en esta muestra se considera que viene como impureza desde la fabricación, pues respecto a la fórmula química no debía de aparecer cromo. Las muestras 1, 2 y 5 muestran a 300 K y a 77 K, el mismo espectro, excepto que la intensidad de éste va creciendo al ir de la muestra 1 a la 2 y a la 5, fenómeno totalmente esperado porque al ir subiendo el porcentaje de Cr (de 1% a 2% y 5%) va aumentando el número de iones paramagnéticos presentes en cada muestra, y la integral bajo la curva es proporcional al número de iones paramagnéticos [5, 14, 30]. El espectro típico de estas muestras se presenta en la figura 5.7 y es tomado de las muestras 0, 4 y 5.

Lo primero que debemos notar en estos espectros, es que todas las señales tienen g 's menores a 2.00. La señal del marcador DPPH se encuentra a la izquierda del espectro, lo cual es indicación inequívoca de que los entes paramagnéticos son d^3 con espín $S=1/2$ [14,30]. Dado que sabemos que las muestras tienen Cr, entonces el ente paramagnético identificado, sin lugar a dudas, es Cr^{3+} , bajo espín, $S=1/2$. Este caso es análogo al de Mn^{4+} , $S=1/2$, en el ferroeléctrico $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Mn})\text{O}_3$ [31] que es isoelectrónico con Cr^{3+} .

Los cuatro rasgos del espectro se explican muy bien con dos señales axiales oblatas B y B* con valores de g_{\perp} , g_{\parallel} e interacción hiperfina A [5] que están resumidos en las tablas 1.1 y 1.2.

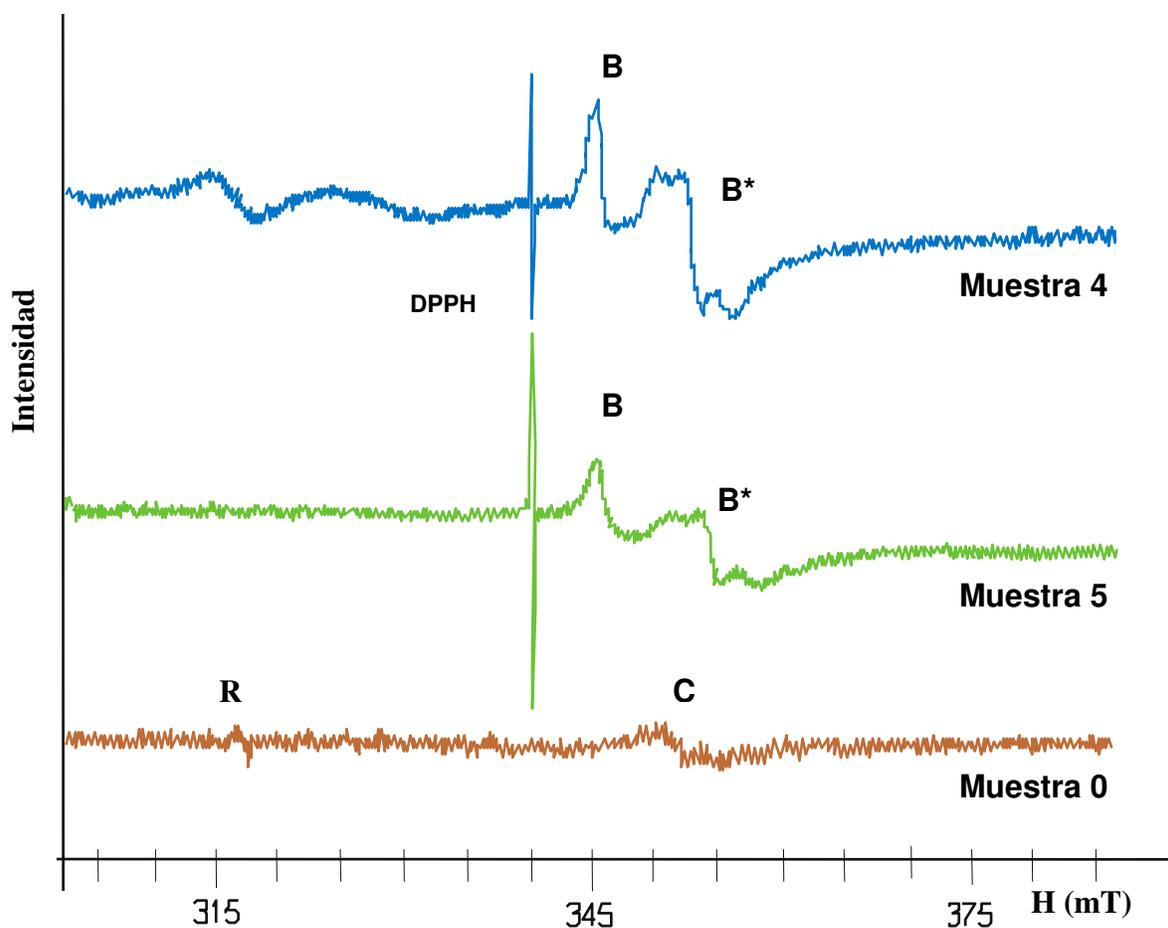


Figura 5.7. Espectros EPR de las muestras 0, 5 y 4 a 300 K.

Muestra	Señal B			
	G_{\perp}	g_{\parallel}	g_{iso}	A (mT)
0	-	-	-	-
1	1,9731	1,9441	1,9634	4,93
2	1,972	1,9462	1,9634	4,75
5	1,9726	1,9424	1,9625	5,89
4 (300 K)	1,9762	1,9424	1,9649	5,89
4 (77 K)	1,9733	1,9448	1,9651	5,73

Tabla 1.1. Valores de los parámetros EPR de la señal B para las cinco muestras estudiadas.

Muestra	Señal B*			
	G_{\perp}	g_{\parallel}	g_{iso}	A (mT)
0	1,9355	1,9194	1,9301	3,26
1	1,9352	1,9257	1,931	2,97
2	1,936	1,9204	1,9308	2,86
5	1,935	1,9189	1,9296	3,1
4 (300 K)	1,9384	1,9189	1,9319	3,57
4 (77 K)	1,9372	1,9181	1,9308	3,33

Tabla 1.2. Valores de los parámetros EPR de la señal B* para las cinco muestras.

Cada una de las señales B y B* corresponden a Cr^{3+} , $S=1/2$, sustituyendo a Ti^{4+} y/o Zr^{4+} en sitios B, en simetría octaédrica con distorsión tetragonal (alta simetría) ligeramente diferente uno del otro [25]. Una de estas señales puede corresponder a octaedros con Cr^{3+} pertenecientes a celdas cristalinas localizadas dentro de los granos del ferroeléctrico y la otra a octaedros pertenecientes a las celdas cristalinas en la superficie de los granos del material. Esta interpretación es consistente con la interpretación publicada de los dos sitios B, B* distinguibles de Mn^{4+} en $PbTiO_3$ [31].

VARACIÓN DE LA POTENCIA DE MICROONDAS

La potencia de microondas se varió desde 1mW hasta 40 mW en las muestras y en ningún caso se detectó cambio alguno en el espectro EPR mas allá del incremento esperado de la señal por el correspondiente aumento en la potencia. Tampoco se detecta ninguna distorsión de la forma de línea de los espectros, así que hasta potencias de 40 mW ninguna de las muestras se satura [14]. Las muestras 1, 2 y 5 presentan el mismo espectro

cuálitativamente, pero los parámetros EPR cuantitativos cambian como se indica en las tablas 1.1 y 1.2.

En el espectro de la muestra 4 mostrado en la figura 5.7, es evidente que, además de las señales B y B* se tienen las señales isotrópicas G y H ubicadas en $g_H = 2.1449$ y $g_G = 2.0755$, respectivamente. Al tener estas señales valores de g mayores a 2.00, pero en la zona alrededor de $g = 2.00$ y por ser isotrópicas pueden identificarse como dos de las tres líneas finas esperadas para Cr^{3+} , $S=3/2$, en un pequeño campo cristalino presentando el desdoblamiento Zeeman [5, 10, 14]. La desviación de signo positivo del valor 2.0036 se explica por considerable interferencia de estados excitados en el estado base por los operadores L_x , L_y y L_z [12-14].

El espectro a 77 K de la muestra 4 no cambia con respecto a las señales B y B* a 300 K, ver tablas 1.1 y 1.2. Pero sí cambia el espectro en la región de las señales G y H. A 77 K se resuelve una tercera línea isotrópica en $g = 2.0716$. La aparición de esta tercera línea entre G y H confirma plenamente nuestra interpretación del párrafo anterior. El estudio de variación de potencia a 300 K en esta muestra, desde 1 a 40 mW no presenta ningún cambio en el número de líneas ni en la forma de las líneas del espectro; por lo tanto, no hay saturación de la muestra hasta 40 mW.

CAPITULO 6.

CONCLUSIONES

Las muestras ferroeléctricas $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x \text{ \% wt Cr}_2\text{O}_3$ con $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$ producen un espectro característico bien definido con varios picos de absorción. Todas las muestras contienen Cr presentan el mismo espectro a potencias desde 1 mW hasta 40 mW a 300 K y a 77 K, mostrando las señales B y B*, sin signos de saturación. Cada una de las señales B y B* corresponde a Cr^{3+} , $S=1/2$, sustituyendo a Ti^{4+} y/o Zr^{4+} en sitios B. Una de estas señales probablemente corresponde a octaedros con Cr^{3+} pertenecientes a celdas cristalinas localizadas en el interior de los granos y la otra a octaedros en celdas localizadas en las fronteras entre los granos del material. Esta interpretación es consistente con la interpretación publicada de los dos sitios distinguibles B y B* de Mn^{4+} en PbTiO_3 [31]. El aumento de potencia de las microondas no hace crecer unas señales más rápido que otras, por lo que los espectros **no** están compuestos de señales superpuestas originadas por dos o más centros paramagnéticos. Se observó que los anchos de línea y los valores de g **no** varían con la potencia o la temperatura.

La muestra 4 presenta el mismo espectro de las muestras 0, 1, 2 y 5 pero adicionalmente presenta las señales H y G a la izquierda del DPPH. A 77 K la muestra 4 presenta adicionalmente una tercer señal isotrópica entre H y G, formando así una estructura de “triplete fino”, indicando de manera clara la presencia de Cr^{3+} , $S=3/2$, en un ambiente de débil campo cristalino dentro de una simetría local octaédrica.

REFERENCIAS

- [1] Calderón Piñar F., “Oscilaciones Electromecánicas y pérdidas en cerámicas ferroeléctricas”. Tesis de Doctorado, Facultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, (1999); Ramírez Rosales D., “Estudio EPR de la reducción del Mn^{4+} a Mn^{2+} en el $PbTiO_3$ Modificado”. Tesis de Doctorado, ESFM-IPN., México DF (2004).
- [2] Wersing, W., Libitz K. And Mahaupt J., “Anisotropic Piezoelectric effect in modified $PbTiO_3$ ceramics”, IEEE Transactions on Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control, 36, (4), 424-433, (1989).
- [3] Rosseti G. A., Cross L. E., Clire J. P., “Structural Investigations in lanthanum modified lead Titanate”, J. of Mat. Sci. 30, 24 (1995).
- [4] Yamashita Y., Yokoyama K., Honda H and Takahashi T., “(Pb,Ca)((Co $_{1/2}$ W $_{1/2}$),Ti)O $_3$ Piezoelectric Ceramics and their Applications”, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (Sup. 20-4), 183-187 (1981); Takehuchi H., Jyomura S., Yamamoto E. and Ito Y., “Electromechanical properties of (Pb,Ln)(Ti,Mn)O $_3$ ceramics (Ln=rare earths)”, J Acoust. Soc. Am. 72 (4), 114-1120, (1982); Yamashita Y., YShida S. and Takahashi T., “Effects of MnO Additive on piezoelectric properties in modified (Pb,Ca)TiO $_3$ ferroelectric ceramics”, Proceeding of the 4th Meeting on Ferroelectric Mat. and their Applications, Kyoto 1983. Jpn. J. Appl. Phys. 22 Suppl. 22-2, 40-42, (1983); Takehuchi H., Jyomura S. and Nakaya C., “New Piezoelectric Materials for Ultrasonic Transducers”, Jpn. J. Appl. Phys. 22 Suppl. 22-2, 166-169, (1983).
- [5] Zamorano Ulloa R., “El uso de EPR en la caracterización de compuestos con metales de transición”, Academia Mexicana de Química Inorgánica, A.C. y CINVESTAV-IPN, México 4-21, (1993).

- [6] Gordy W., "Theory and Applications of Electron Spin Resonance", Duke University, John Wiley & Sons (1980).
- [7] Carrington A. and McLachlan A. D., "Introduction to Magnetic Resonance", Harper and Row, New York (1979).
- [8] Merzbacher E., "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, 2da Ed., USA (1961).
- [9] Messiah A., "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, 2da, USA (1976).
- [10] Abragam A. and Bleaney B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions", Clarendon, Oxford (1970).
- [11] Wertz J. E. and Bolton J. H., "Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill, New York (1972).
- [12] Pilbrow M., "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance", Clarendon Press, Oxford, (1990).
- [13] Feher G., "Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology", Gordon and Breach Science Publishers (1969).
- [14] Drago R. S. "Physical Methods in Chemistry", Ed. Saunders College Publishing, Florida (1977), pag 492.
- [15] Weltner, W. Jr., "Magnetics Atoms and Molecules", Dover publications, Inc., New York, N. Y. (1983).
- [16] Moore J. T., "Elementary Lineal Algebra and Matrix Theory", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y. (1954).
- [17] Jeol, "Instructions ESR Spectrometer", Ed. Jeol LTD, Tokio, Japan, (1992).
- [18] Álvarez Lucio G., "Caracterización de la absorción de potencias en materiales ferroeléctricos a muy altas frecuencias". Tesis de Doctorado, ESFM-IPN., México DF. (2006).

- [19] Ramírez Rosales D. y Zamorano Ulloa R., “Obtención Experimental de Señales en Resonancia Paramagnética Electrónica”, Reporte Interno ESFM/F08/93, ESFM-IPN, México (1993).
- [20] Ramírez Rosales D., Resonancia de Espín Electrónica del compuesto $(\text{Mn}(\text{Pridieno}(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, Tesis de Licenciatura, ESFM-IPN, México (1994).
- [21] Jeol, “Instructions ESR Data System”, Ed. Jeol LTD, Tokyo, Japan (1992).
- [22] Basurto-Uribe E. y Zamorano-Ulloa R., “Simulación de espectros en el Software ES-PRIT”, Reporte Interno ESFM/F06/93, ESFM-IPN, México (1993).
- [23] Yáñez Limón M., Espectros de rayos X, comunicación personal, CINVESTAV Querétaro (2006).
- [24] Calderón Piñar F., comunicación personal, IMRE, Universidad de la Habana, Cuba (2006).
- [25] Keeble D.J., Poindexter E. H. and Gerardo G.J., “Electron Paramagnetic Resonance Studies of impurity defects in PbTiO_3 ”, *Appl. Spectroscopy*, 51,(1),117-122, (1997).
- [26] Lian Xing He, et al, *J. of European Ceramic Society* 703-709, (2001).
- [27] Müller K. A., Berlinger W., Blazey K. W., Albers J., *Sol. St. Commun.* 61 (1987) 21.
- [28] Siegel E., Müller K. A., *Phys. Rev. B* 20 (9) (1979) 3587.
- [29] Von Waldkirch Th., Müller K. A, Berlinger W., *Phys. Rev.* B5 (1972) 4324.
- [30] Mabbs F.E. and Collins D., “Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds”, Elsevier, Amsterdam, (1992).
- [31] Ramírez Rosales D., Zamorano Ulloa R., et al, *Solid Stated Commun.* 118, 371-376, (2001).