Estudio CAP de las perovskitas EuScO₃ y GdFeO₃.

S.M. Van Eek* y A.F. Pasquevich"

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas - UNLP. CC 67 - 1900 - La Plata - Argentina. e-mail:pasquevi@venus.fisica.unlp.edu.ar

Se presentan resultados experimentales preliminares sobre las perovskitas EuScO3 y GdFeO3. Este es el punto de partida de una investigación sistemática acerca de los gradientes de campo eléctrico (gce) existentes en sitios de impurezas¹¹¹In y ¹⁸¹Hf en óxidos ternarios de composición ABO₃ obtenidos a partir de la combinación de bixbitas A2O3 y B2O3. Las medidas se realizan mediante la técnica experimental Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP). Se describe la preparación de las muestras. Se discuten las interacciones medidas con CAP en ambas perovskitas y los sitios donde se ubica la sonda¹¹¹In preferencialmente, comparando con cálculos de gce realizados mediante el modelo de cargas puntuales. También se discute el comportamiento de los gce en función de la temperatura.

Experimental preliminary results on the perovskites EuScO₃ and GdFeO₃ are presented. This is the starting point of a systematic investigation on the electric field gradients (efg) existing at impurity sites ¹¹¹In and ¹⁸¹Hf in ternary oxides of ABO₃ composition obtained from the combination of the bixbyites A_2O_3 and B_2O_3 . The measurements were done using the Perturbed Angular Correlations (PAC) technique.

The preparation of the samples is described. The interaction measured with PAC in both perovskites and the sites which the ¹¹¹In probe preferentially occupies are discussed comparing the experimental results with calculations of efg using the point charge model. Also the dependence of the efg on temperature is discussed.

perturbadas

¹¹¹In.

I. INTRODUCCIÓN

En años anteriores se han estudiado sistemáticamente los gradientes de campo eléctrico (gce) en óxidos binarios con la estructura de la bixbita (Sc₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, etc.), utilizando correlaciones angulares



Figura 1. Estructura de la perovskita. Las esferas mas grandes representan átomos de O. Las mas pequeñas oscuras representan al Sc o Fe y las claras al Eu o Gd.



óxidos anteriormente estudiados que resulta en una estructura cristalina distinta. Esta estructura se muestra en la figura 1. A diferencia de las bixbitas aquí hay un sitio para cada tipo de átomo metálico. En este trabajo solo se presentan resultados obtenidos con la sonda II. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Se disolvieron cantidades equimolares de Eu_2O_3 y Sc₂O₃, ambos en forma de polvo, en ácido nítrico caliente. A la solución se le agregó ¹¹¹InCl₃ para incorporar los átomos radiactivos que la técnica CAP

(CAP), encontrándose

aspectos vinculados con la ubicación de las impurezas ¹¹¹In ó ¹⁸¹Hf en los sitios C y D que ocupan los átomos

metálicos en las bixbitas [1] y con la dependencia con

la temperatura del gce observado por ambas impurezas

[2]-[4]. El interés del presente trabajo es realizar una

investigación análoga en una combinación de los

interesantes

requiere. La mezcla se secó sobre estufa y el polvo obtenido se calcinó durante 1100° С. 17hs а Los difractogramas de ravos X de polvos mostraron que se había formado la perovskita ScEuO₃. De manera similar para la GdFeO₃ se preparación de disolvió Gd₂O₃ en polvo y Fe en granallas en ácido nítrico caliente. Agregando а la solución el compuesto radiactivo, el polvo se calcinó durante 1h a 900° C, se pastilló y se colocó en el horno en tubo

Figura 2. Se muestran espectros de CAP utilizando la sonda¹¹¹In en la perovskita EuScO₃. Al lado se muestran las transformadas de Fourier

becario UNLP

165- ANALES AFA Vol. 10

[#] investigador CICPBA



Figura 3. Se muestran para $EuScO_3$ las frecuencias de interacciones cuadrupolares eléctricas con círculos y el valor del parámetro de asimetría (η) con triángulos obtenidos en función de la temperatura.

Tabla 1 [¹¹¹In]EuScO₃ parámetros CAP a temperatura ambiente. Se detallan las poblaciones de ambos sitios [%], las frecuencias de interacción cuadrupolar [ω_Q], el gce [Vzz], el parámetro de asimetría [η] y la distribución porcentual [δ] de ω_Q .

[%]	ω _Q [Mrad/s]	$V_{zz}[10^{20}V/m^2]$	η	δ[%]
75 (5)	6.61(0.32)	2.1(0.1)	1	77(8)
25(2)	6.62(0.11)	2.10(0.03)	0.34 (0.03)	9(3)

de cuarzo 1h 30' a 1200° C. Los rayos X mostraron que se formó la perovskita y que además estaba presente una pequeña cantidad de granate $Gd_3Fe_5O_{12}$.

III. CÁLCULOS DE GCE

Los cálculos de gce se realizaron utilizando el modelo de cargas puntuales. Se supuso al ion metálico con carga +3 y al ion oxígeno con carga -2 y se utilizó como parámetro de Sternheimer $\gamma_{\infty} = -29.27$ [5]. Las componentes principales del tensor gce (V_{xx}, V_{yy}, V_{zz}) se relacionan a los parámetros de CAP frecuencia (ω_Q) y parámetro de asimetría (η)

Para el GdFeO₃ los V_{zz} calculados para ambos sitios de los iones metálicos y sus parámetros CAP relacionados son:

$$V_{zz}$$
=0.45.10²⁰V/m², ω_Q=1.41 Mrad/s η =0.41
Fe
 V_{zz} =1.03.10²⁰V/m², ω_Q=3.25 Mrad/s η =0.81

Tabla 2. [¹¹¹In]GdFeO₃ parámetros CAP a RT. La interacción de 44% de población se describe como la combinación de una interacción magnética ω_L y una cuadrupolar eléctrica ω_Q . El resto de las sondas están afectadas por la interacción cuadrupolar ω_{O1} .

[%]			δ[%]
44 (2)	$\omega_{\rm L} = 175 (1)$	$\omega_Q = 2.6 (0.2) \text{ Mrad/s}$	0 (0.01)
55.8 (3	$\omega_{\rm ext} = 24.4 (0.1)$	$V_{zz} = (0.82 \pm 0.06) 10^{-6} V/m^{-1}$ n = 0.217 (0.011)	0 (0.45)
	$V_{zz} = (7.74 \pm 0.03) 10^{20} \text{V/m}^2$	(0.21, (0.011)	

166- ANALES AFA Vol. 10

Para el EuScO3.

Sc $V_{zz}=2.60.10^{20}$ V/m². $\omega_Q=8.2$ Mrad/s $\eta=0.24$ Eu

 $V_{zz}=0.48.10^{20}$ V/m², $\omega_Q=1.5$ Mrad/s $\eta = 0.75$

IV. RESULTADOS

Típicos espectros CAP obtenidos en EuScO₃ se muestran en la figura 2, se observan los R(t), que son las curvas de precesión de spin nuclear que ocurren cuando las sondas están sometidas a campos magnéticos v/ó a gce extranucleares. Por cada interacción cuadrupolar eléctrica aparecen tres frecuencias que fueron marcadas con flechas en la transformada de Fourier del espectro, cada interacción cuadrupolar es caracterizada por una de estas frecuencias y el parámetro de asimetría. Si en particular el parámetro de asimetría es 1, solo aparecen dos frecuencias, como es el caso de la interacción muy distribuida que se muestra también en la figura. En la Tabla 1 se muestran los parámetros obtenidos de los ajustes. En la figura 3 se ha graficado la variación con la temperatura de la frecuencia de interacción cuadrupolar y del parámetro de asimetría para la frecuencia poco distribuida, que es la que probablemente sea la originada por ¹¹¹In en sitios regulares de la red. La frecuencia ω_0 decrece y η crece con T. Este comportamiento es opuesto al observado en bixbitas [6].

En el caso del GdFeO₃, los espectros aparecen más complejos (ver figura 4), ya que un campo magnético se combina con un gce dando lugar a la interacción de 44% de población (ver Tabla 2) marcada como ω_1 en la transformada de Fourier. Esta interacción combinada se describe como una interacción magnética ω_L y una cuadrupolar ω_{Q} . Las otras sondas presentan una interacción cuadrupolar ω₀'. A temperaturas mayores que 543 K los espectros se ajustan con interacciones ω_{Q1} , ω_{Q2} y ω_{Q3} (ver Tabla 3). Las dos primeras son decrecientes con T y la tercera crece con T aproximadamente un 10% de su valor entre 600 y 1200 K (ver figura 5), mientras que η se mantiene en 1. La perovskita GdFeO₃ se midió también con EM utilizando la sonda ⁵⁷Fe naturalmente presente en el Fe, se obtuvo un sextete mayoritario adjudicable a la estructura perovskita y otro de población menor al 10%, que se atribuyó al granate, también observado en

el difractograma de rayos x. Los parámetros del ajuste del espectro EM se muestran en la Tabla 4.

IV. DISCUSIÓN

En este punto se discuten los resultados para cada uno de los compuestos estudiados por separado.

EuScO₃

Se detectaron dos interacciones. Una de ellas muy distribuida. Esto nos conduce a que la sonda ¹¹¹In no esta distribuida de



Figura 4. Espectros CAP del GdFeO₃ y sus correspondientes transformadas de Fourier. Se señalan los picos correspondientes a las frecuencias que se ajustaron. ω_L es la frecuencia correspondiente a la interacción magnética. ω_{Q_I} , ω_{Q_2} y ω_{Q_3} corresponden a las interacciones cuadrupolares eléctricas. En particular se observa la presencia de ω_{Q_I} en todos los espectros.

Tabla 3. [¹¹¹In]GdFeO₃ parámetros CAP a 625 K.

	[%]	ω_Q [Mrad/s]	$V_{zz}[10^{20}V/m^2]$	η	δ[%]
ωοι	46 (2)	22.81(0.05)	7.23(0.016)	0.155 (0.009)	0
ω ₀₂	15.5(0.8)	16.12(0.08)	5.11(0.03)	0.046 (0.096)	0
ω ₀₃	38(1)	4.04(0.03)	1.28 (0.01)	1	0.01

Tabla 4. GdFeO3 parámetros EM a temperatura ambiente.

[%]	H [kG]	IS[mm/s]	Δ[%]	G[mm/s]
92 (4)	505.1(0.2)	0.256 (0.002)	-0.09(0.002)	0.318(0.008)
8(2)	404(2)	0.097(0.03)	0.01(0.03)	0.328(0.09)



Figura 5. Se muestran las frecuencias de interacciones cuadrupolares medidas por CAP en $GdFeO_3$ en función de la temperatura.

manera homogénea en el material y/ó a que existió algún desorden en la estructura perovskita (que se podría producir por el intercambio de lugar entre un átomo Eu y Sc). Este desorden podría no ser detectado mediante difracción de rayos X.

El valor calculado del gce y del parámetro de asimetría para el sitio del Sc mediante el modelo de cargas puntuales, está en acuerdo con las medidas en el sitio de menor distribución. Entonces suponemos a este sitio como el ocupado por el 25% de las sondas. Esto se podría entender mediante razones de tamaño, para el sitios del Sc.

GdFeO₃

En este caso mediante EM se puede observar cierto desorden analizando el ensanchamiento de la línea EM que típicamente es de 0,2mm/s y

¹¹¹In sería preferible ocupar

sitios del átomo de similar

radio iónico (Sc) antes que

ocupar sitios del otro metal

(Eu) (radio iónico del $In^{+3}=$

0.81 Å, $Eu^{+3}=1.12$ Å y

Se mencionó que el gce

disminuve y n aumenta con

la temperatura para este

sitio, lo cual difiere de lo

observado en las bixbitas,

ya que tanto para Eu₂O₃ y

Sc₂O₃ cuyos gce fueron

medidos mediante la sonda

¹¹¹In [6], el gce aumenta en función de la temperatura.

El n disminuve con T para

el sitio C del Eu y fluctúa

alrededor de valores fijos

para el sitio D y para ambos

Sc+3=0.81 Å).

aquí es de 0.32 nun/s (ver Tabla 4). Además se observa una fracción (menor al 10%) de $Gd_3Fe_5O_{12}$ que presenta la estructura del granate.

Mediante CAP a temperatura ambiente se reconoce una interacción combinada y una interacción cuadrupolar eléctrica. A temperaturas mayores el magnetismo desaparece y los espectros se ajustaron mediante tres interacciones. A pesar de que dos interacciones no se reconocen como provenientes de sitios de la perovskita, al menos una de ellas provendría del granate, la tercera, ω_{Q3} , cuyo η y V₂₂ son comparables con el valor calculado en el sitio del Fe (ver Tabla 3), puede ser adjudicada a las sondas ¹¹¹In en tales sitios de la perovskita. En este caso la comparación de los tamaños de los iones involucrados (radio iónico de $\ln^{+3} = 0.81$ Å, Gd = 1.02 Å, Fe⁺³=0.64 Å) no es tan simple como en el caso anterior, pero nuevamente aparece el 111 In sustituyendo al ion notierra rara. La interacción aumenta aproximadamente un 10% de su valor entre 600 y 1200K, mientras que n se mantiene en 1. Coincidentemente el gce en el Gd₂O₃ en función de la temperatura medido con ¹¹¹In aumenta para ambos sitios del Gd ocupados por la sonda entre 650 y 1200 K en un poco menos del 10%.

VI. CONCLUSIONES

Se prepararon y midieron mediante CAP las perovskitas EuScO₃ y GdFeO₃. Se caracterizaron las interacciones de la sonda ¹¹¹In y se identificaron algunas como correspondientes a la fase perovskita con la sonda ocupando los sitios del ion no-tierra rara. Se observó el comportamiento de las frecuencias resultantes de las interacciones en un rango de

temperatura entre 25 y 1000 °C y se comparó con el de las bixbitas estudiadas anteriormente. Sin embargo se deberá acumular más información para hacer la comparación deseada, principalmente la medida de las frecuencias observadas con la sonda ¹⁸¹Hf que es el próximo paso a realizar.

Agradecimientos

Se agradece a los Doctores F.H. Sánchez y L.A. Mendoza por los espectros EM y al LANAIS de DRX.

Referencias

1 - A.Bartos, K.P.Lieb, M.Uhrmacher and D.Wiarda, Acta Cryst. B48 (1992).

2 - A.Bartos, K.P.Lieb, A.F.Pasquevich, M.Uhrmacher and ISOLDE, Phys. Lett. A, 157, 513 (1991).

3 - J.Shitu, D.Wiarda, T.Wenzel, M. Uhrmacher, K.P.Licb,
S.Bedi and A.Bartos. Phys. Rev. B, 7987 (1992).
4 - D.Wiarda, T.Wenzel, M. Uhrmacher and K.P.Lieb,

4 - D.Wiarda, T.Wenzel, M. Uhrmacher and K.P.Lieb, J.Phys.Chem.Solids, 53, 1199 (1990).

5 - F.D.Feiock y W.R.Johnson, Phys. Rev. 39, 187 (1969).

6 - J.Shitu, Tesis doctoral, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1995).

168- ANALES AFA Vol. 10