

# Estudio PAC de las espinelas mixtas $Zn_xCd_{1-x}Fe_2O_4$

A. F. Pasquevich

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata  
c.c. 67 1900, La Plata, Argentina.

e-mail: pasquevi@venus.fisica.unlp.edu.ar

Espinelas mixtas de composición  $Zn_xCd_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) fueron dopadas con  $^{111}In$  para determinar mediante la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) los gradientes de campo eléctrico existentes en los sitios donde las impurezas se alojan. Estos son los sitios de los iones  $Fe^{+3}$ . Si bien la técnica aplicada no permite decidir sobre el signo del gradiente de campo eléctrico, el estudio en función de la composición realizado permite asegurar que no hay cambio de signo de un extremo al otro del rango de composición medido. Los resultados obtenidos para las espinelas puras son comparados con los obtenidos por cálculos teniendo en cuenta la contribución que al gradiente de campo eléctrico en el sitio del hierro hacen los iones considerados como cargas puntuales y la contribución que hacen los momentos dipolares inducidos en los aniones.

Mixed spinels of composition  $Zn_xCd_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 < x < 1$ ) were doped with  $^{111}In$  to determine the electric field gradient at the impurities sites by means of the Perturbed Angular Correlation technique (PAC). The impurities are at the  $Fe^{+3}$  sites. Although the technique does not allow determine the sign of the electric field gradient, the carried out determinations as a function of concentration  $x$  allows to state there is not change of sign in all the concentration range. The obtained results for the pure spinels are compared with the ones obtained by calculations of the contribution to the electric field gradient at iron sites of the ions assumed as point charges and the contribution of the induced dipole moment in the oxygens

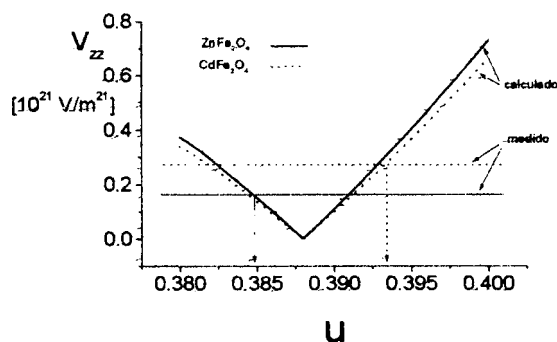
## Introducción

En una espinela normal  $AB_2O_4$ , el sitio tetraédrico (A) posee simetría puntual cubica y el gradiente de campo eléctrico es nulo, pero en los sitios octaédricos (B) existe un gradiente de campo eléctrico (GCE) no nulo debido a dos campos trigonales opuestos que resultan del apartamiento de la simetría octaédrica ideal de los seis aniones O vecinos al sitio B y de la distribución no esférica de las cargas de la siguiente camada de cationes y aniones vecinos al sitio B. No es posible predecir *a priori* el signo del gradiente de campo eléctrico en el sitio B. Hemos medido<sup>(1)</sup>, mediante la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC), el gradiente existente en estos sitios, en el caso de las espinelas  $CdFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$ , dopadas con impurezas  $^{111}In$ . Por otra parte hemos calculado el GCE esperado<sup>(2)</sup>, sumando directamente las contribuciones de los iones de la red supuestos como cargas puntuales, como una función del parámetro de red  $a$  y del parámetro  $u$  que da cuenta de la posición de los aniones O en la celda unidad. En la Figura 1 se muestra el resultado de este cálculo. Fue posible reproducir los valores medidos para  $ZnFe_2O_4$  con  $a = 8.440 \text{ \AA}$  y  $u = 0.385$  y para  $CdFe_2O_4$  con  $a = 8.690 \text{ \AA}$  y  $u = 0.393$ . Los parámetros de red son los determinados por difracción de rayos X y el valor de  $u$  para la ferrita de Zn coincide con el valor determinado por difracción de neutrones<sup>(3)</sup>. En la literatura se reportan distintos valores de  $u$  obtenidos con difracción de rayos X para la ferrita de Cd,  $0.389$ <sup>(4)</sup> y  $0.391$ <sup>(5)</sup>. Por otra parte Hudson y Whitfield<sup>(6)</sup> han estimado  $u=0.393$  a partir de consideraciones geométricas. El acuerdo entre los valores medidos por PAC y los calculados puede considerarse bastante

bueno, aunque hay un par de observaciones respecto del mismo. Por una parte, en la medida que la técnica experimental utilizada no permite determinar el signo del gradiente de campo eléctrico, la comparación se hace con los valores absolutos de las magnitudes calculadas. El gradiente calculado es positivo en el caso de la ferrita de Zn y negativo en el caso de la de Cd. Por otra parte, la falta de simetría de inversión en el sitio del oxígeno hace prever la existencia de un fuerte campo eléctrico con la consiguiente polarización del anion. Esta polarización constituye una fuente adicional de gradiente de campo eléctrico en el sitio de interés B. Llevando a cabo cálculos de esta contribución, asumiendo un valor de  $0.8 \text{ \AA}^3$  para la polarizabilidad del O, se encuentra que la contribución dipolar tiene signo negativo en ambos casos y es, en valor absoluto, mayor que la monopolar. Así que es menester una discusión de los signos del GCE en ambas espinelas para comprender el grado de importancia que puede tener la contribución de la polarización del oxígeno.

Los signos relativos del GCE en  $CdFe_2O_4$  and  $ZnFe_2O_4$  se pueden determinar midiendo el cambio en la interacción cuadrupolar de una solución sólida de ambas espinelas, como propuesto por Yagnik y Mathur<sup>(7)</sup>. Estos investigadores llevaron a cabo tal estudio por Espectroscopía Mössbauer y concluyeron que el signo era el mismo en ambas espinelas. Posteriormente Evans *et al*<sup>(4)</sup> realizaron determinaciones de Espectroscopía Mössbauer en estas espinelas aplicando un campo magnético externo. Establecieron que el signo del GCE es negativo en ambas espinelas. En este trabajo se presentan resultados de una investigación del gradiente de campo eléctrico experimentado por impurezas Cd en

$Zn_xCd_{1-x}Fe_2O_4$  para  $0 < x < 1$ . El Cd aparece en los sitios del Fe como consecuencia de la desintegración del  $^{111}In$ , que ocupa tales sitios<sup>(2)</sup>.



**Figura 1:** valores absolutos de  $V_{zz}$  calculados mediante el modelo de cargas puntuales como una función del parámetro  $u$  para cada espinela. Las líneas horizontales indican los valores  $V_{zz}$  medidos y las flechas verticales indican los valores de  $u$  para los que los valores  $V_{zz}$  calculados coinciden con los medidos.

### Detalles experimentales

#### Preparación de las muestras

Algunas de las muestras fueron preparadas a partir de cantidades estequiométricas de los metales constituyentes del compuesto para la composición  $x$  deseada. Los metales fueron disueltos con  $NO_3H$  diluido con agua. En la solución se introdujo el isótopo radiactivo  $^{111}In$  mediante agregado de  $Cl_3In$ . La solución fue secada y el producto resultante calcinado a  $1000^\circ C$  por varias horas. Después de realizada la medida de Correlaciones Angulares Perturbadas algunas de las muestras fueron molidas juntas mediante mortero, pastilladas y recocidas a  $1000^\circ C$  por varias horas para obtener composiciones intermedias. En algunos casos hubo que difundir actividad adicional para compensar la desintegración del material radiactivo. Algunas muestras, preparadas sin actividad, fueron sometidas a difracción de rayos X para asegurar que la estructura cristalina del compuesto era única y que coincidía con la esperada.

#### Técnica experimental utilizada

La técnica experimental utilizada fue, esencialmente, la de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC). En algunos casos se utilizó la espectroscopia Mössbauer y la difracción de rayos X como técnicas complementarias de caracterización. La técnica PAC está descrita en extensión en los artículos citados, aquí mencionaremos brevemente los aspectos más generales. La técnica permite medir el campo magnético y el gradiente de campo eléctrico (GCE)

que existe en el lugar del núcleo de isótopos particulares. Estos isótopos tienen que emitir dos radiaciones nucleares en cascada. La técnica PAC determina la distribución angular de la segunda radiación respecto de la primera como una función del tiempo que el núcleo permanece en el nivel intermedio de la cascada. Esto es, se observa la precesión del espín nuclear. Con las observación de las radiaciones emitidas a  $90^\circ$  y a  $180^\circ$ , se establece la relación experimental  $R(t)$  que contiene la información respecto de los campos actuando sobre los núcleos de los isótopos sonda. Dicha relación es ajustada con una combinación lineal de "factores de perturbación" (tantos como campos discretos distintos puedan ser detectados):

$$G_{22}(t) = \sigma_{20} + \sum \sigma_{2n} \cos \omega_n t \quad (1)$$

Estas expresiones corresponden al caso de interacciones puramente electrostáticas. Los coeficientes  $\sigma_{2n}$  y las frecuencias  $\omega_n$  son funciones conocidas del parámetro de asimetría  $\eta$  y de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$

$$\omega_Q = 2\pi eQV_{zz}/4I(2I-1)\hbar \quad (2)$$

$Q$  es el momento cuadrupolar nuclear del núcleo en el estado intermedio de la cascada e  $I$  es el espín de este estado.  $V_{zz}$  es la componente principal del tensor GCE. El parámetro de asimetría está relacionado a las componentes del tensor GCE por  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ . El efecto de un posible ancho en la distribución del GCE,  $\delta$ , se tiene en cuenta multiplicando los términos de la ecuación (1) por funciones exponenciales  $\exp(-\omega_n \delta t)$ .

### Resultados

En la Figura 2 se muestran espectros PAC típicos: las funciones  $R(t)$  y las correspondientes transformadas de Fourier  $F(\omega)$ . Todos los espectros PAC fueron ajustados asumiendo que una fracción  $f_1$  de átomos sonda ocupan sitios regulares de la espinela y que otra fracción  $f_2$  ocupan sitios con defectos en su vecindad.

Así que se distingue una interacción cuadrupolar bien definida y otra que corresponde a una distribución de gradientes de campo eléctrico. Esto ocurre esencialmente en las espinelas correspondientes a  $x=0$  y  $x=1$ . En el caso de composiciones intermedias, el desorden producido por la distribución al azar de los cationes Zn y Cd sobre los sitios tetraédricos hace que todos los átomos sondas experimenten diferentes GCE. La variación de la distribución  $\delta$  con la composición  $x$  da cuenta del desorden. Este parámetro es el responsable de la atenuación que presenta el espectro de la Figura 2 correspondiente a  $x=0.5$ . A pesar de ello

es posible seguir la variación de la frecuencia con la composición como se ve en la figura 2.

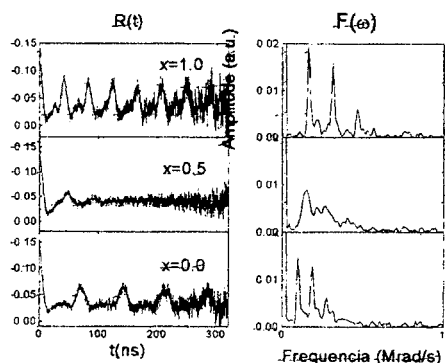


Figura 2: Resultados experimentales PAC típicos. Se muestran las funciones  $R(t)$  a la izquierda y a la derecha las correspondientes transformadas de Fourier.

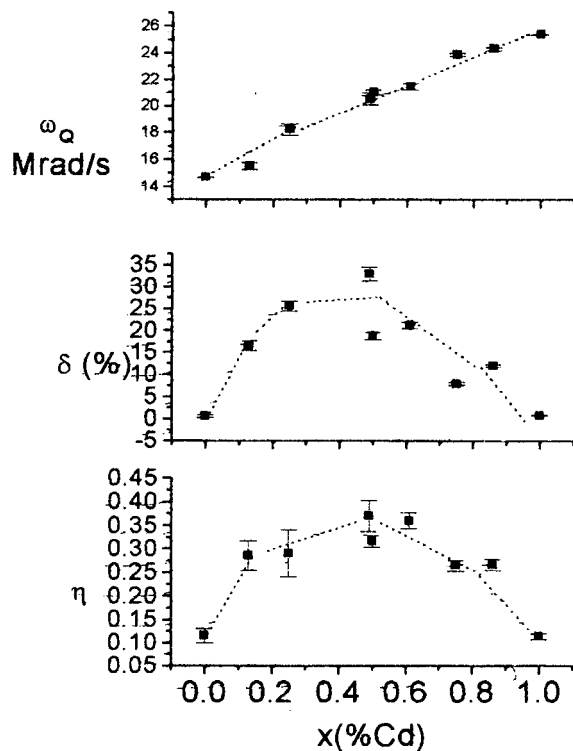


Figura 3: Parámetros hiperfinos determinados experimentalmente como una función de la concentración. Las líneas punteadas esquematizan la dependencia observada.

## Discusión

El hecho de que la frecuencia como una función de  $x$  no presente un mínimo para algún valor de la composición se puede considerar una prueba de que en los dos extremos de la concentración el gradiente tiene el mismo signo. La hipótesis de que el GCE en la ferrita de Zn es negativo aparece como la más probable, ya que la contribución dipolar al GCE

aparece revirtiendo el signo del valor calculado por cargas puntuales, lo que permite recuperar el acuerdo con los resultados experimentales y en el caso de la espinela de Cd se requiere un valor menor de  $u$  para reproducir el valor experimental. Este valor,  $u=0.388$ , es bastante próximo al determinado por Evans *et al*<sup>(4)</sup> para esta espinela mediante análisis de un gran número de difractogramas. En la tabla 1 se muestran los resultados del cálculo, incluyendo el campo eléctrico en los sitios del oxígeno. Se ha distinguido el campo producido por las cargas puntuales y el que resulta de la adición de un momento dipolar inducido en el oxígeno. Como este momento depende del campo eléctrico, el cálculo se realizó mediante un método iterativo autoconsistente. Como valor de la polarizabilidad se utilizó el valor  $\alpha=0.80 \text{ \AA}^3$  sugerido por Evans *et al* para el oxígeno en estas espinelas. El cálculo es efectivo para reproducir los valores medidos. Esto asegura que el gradiente de campo eléctrico es negativo en ambas espinelas a la vez que enfatiza la importancia de la polarización de los oxígenos. Que los resultados experimentales puedan ser interpretados en términos de valores de  $u$  muy similares a los de la espinela sin impurezas indica que las relajaciones que introducen las impurezas son mínimas. El trabajo de reproducir mediante cálculo los valores obtenidos para concentraciones intermedias, asumiendo una distribución al azar de los cañones bivalentes en los sitios tetraédricos se halla en desarrollo. El problema a resolver es como calcular en tales casos la contribución de los momentos dipolares inducidos en los oxígenos.

Por otra parte se están buscando un par de espinelas donde el GCE tenga distinto signo para realizar un estudio similar al presente corroborando la existencia de un mínimo del GCE en una concentración intermedia.

## Conclusiones

El estudio realizado permite establecer que el signo del gradiente de campo eléctrico en los sitios de impurezas  $^{111}\text{In}$  en las espinelas  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  es el mismo. El análisis de las distintas contribuciones al gradiente de campo eléctrico permite asegurar que el signo es negativo, a la vez que muestra la importancia de la polarización de los aniones.

## Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Programa TENAES del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) y la Universidad Nacional de La Plata.

Tabla 1: Valores calculados del campo eléctrico en el lugar de los oxígenos producidos por los momentos monopoles de todos los iones en la red ( $E_q$ ) e incluyendo los momentos dipolares inducidos en los oxígenos ( $E_d$ ). También se consignan los valores calculados del GCE, distinguiendo las contribuciones monopolar  $V_{zz}^q$  y dipolar  $V_{zz}^d$  al valor total  $V_{zz}^t$ . Los valores  $V_{zz}^{exp}$  obtenidos experimentalmente son incluidos (\*Unidades: Campo eléctrico  $10^{10}$  V/m -  $V_{zz}$ :  $10^{20}$  V/m<sup>2</sup>)

Ferrita	$u$	$E_q^*$	$E_d^*$	$V_{zz}^q^*$	$V_{zz}^d^*$	$V_{zz}^t^*$	$V_{zz}^{exp}$
Cd	0.388	3.65	2.80	-0.208	-2.505	-2.713	2.7
Zn	0.385	4.32	3.27	1.49	-3.012	-1.526	1.5

## Referencias

- [1] J. Shitu y A. F. Pasquevich, Anales AFA 8, 166(1996).
- [2] A.F. Pasquevich y J. Shitu, Hyperfine Interactions 120/121, 463(1999).
- [3] J. M. Hastings y L. M. Corliss, Rev. Mod. Phys. 25, 114 (1953).
- [5] B. J. Evans, S.S. Hafner y H.P. Weber, J. Chem. Phys. 55,5282 (1971).
- [4] C. O. Arean, E. G. Díaz, J. M. R. Gonzales y M. A. V. García, J. Sol. St. Chem. 77, 275 (1988).
- [6] A. Hudson y H. J. Whitfieldd, Molecular Physics, 12,165 (1967)
- [7] M. Yagnik and H.B. Mathur, Molecular Physics, 16,625 (1969)