

# Gradiente de Campo Eléctrico en las espinelas $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ y $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Jorge A. Shitu y Alberto F. Pasquevich

PROGRAMA TENAES

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata  
C.C.N° 67 - 49 y 115 - La Plata (1900)  
e-mail: shitu@venus.fisica.unlp.edu.ar

Se presentan aquí determinaciones del gradiente de campo eléctrico en sitios de catión, usando la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas en las espinelas  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , dopadas con  $^{111}\text{In}$ . Los resultados de estas medidas se discuten en comparación con determinaciones de Espectroscopía Mössbauer, y cálculos con el modelo de cargas puntuales. Se presenta también la dependencia térmica de los parámetros hiperfinos.

Experimental determinations via the Perturbed Angular Correlations technique of the Electric Field Gradient on cation sites in the spinels  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , doped with  $^{111}\text{In}$ , are reported. These results are discussed in comparison with previous determinations obtained by Mössbauer Spectroscopy and in the frame of the Charge Point Model. The thermal evolution of the hyperfine parameters is presented.

## INTRODUCCION

Desde hace varias décadas, técnicas hiperfinas tales como la Espectroscopía Mössbauer (EM) y las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) han sido aplicadas con intensidad creciente al estudio del estado sólido. En contraste con otros métodos experimentales, ambas técnicas permiten el estudio directo de la nanoestructura del *bulk* del material, brindando información detallada sobre el entorno inmediato de los isótopos particulares o sondas hiperfinas. En particular, la determinación directa del Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) en sitios de impureza resulta de importancia para la verificación de modelos teóricos aplicados al cálculo de estructuras de bandas en sólidos. Si bien, el desarrollo de métodos potentes de cálculo de densidades electrónicas en sólidos ha permitido predicciones bastante acertadas del GCE en sitios de red en cristales no existe aún un método confiable para el cálculo de GCE en impurezas diluidas en sólidos.

En este sentido, los óxidos ternarios con la estructura espinela forman un sistema particularmente interesante, por diferentes motivos: a) varios de los compuestos de este grupo poseen como constituyente propio el In, lo que facilita el dopaje con  $^{111}\text{In}$ , la sonda CAP más usada y ventajosa b) existen una gran cantidad de determinaciones previas del GCE en muchos de estos compuestos utilizando la EM (dado que el Fe y el Co, y en menor medida el Zn y el Sn, tiene buenos isótopos Mössbauer y son a la vez constituyentes de

espinelas), por lo que es posible la comparación directa de resultados obtenidos usando dos técnicas experimentales diferentes

c) Dado que existe un gran número de espinelas cuyos aniones son azufre u oxígeno, estos compuestos forman un conjunto ideal para estudiar la influencia de la estructura electrónica de los aniones en el tensor GCE.

Finalmente, desde el punto de vista de la técnica CAP resulta interesante el estudio de la dependencia con la temperatura del tensor GCE en compuestos semiconductores y aisladores, ya que la literatura reporta una gran variedad de comportamientos [1,2].

## ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ESPINELA:

En la figura 1 se presenta la estructura de la espinela. Los compuestos de este tipo tienen la fórmula química  $\text{AB}_2\text{X}_4$  donde A es un catión bivalente, B uno trivalente y X un anión de valencia -2 (existen otras alternativas, pero los compuestos considerados en este trabajo pertenecen al caso mencionado). La celda unitaria es cúbica y posee 32 aniones y 24 cationes, de los cuales 16 se encuentran en posiciones octaédricas y 8 en posiciones tetraédricas. Las posiciones de los cationes están definidas por un parámetro  $u$ , que mide el alejamiento a lo largo de la dirección [111] de los aniones de la posición en una estructura "ideal" (donde  $u=0.375$ ).

Un aspecto que ha sido reiteradamente estudiado en estos compuestos es el grado de orden de la estructura cristalina. La distribución de cationes en la espinela conocida como normal es tal

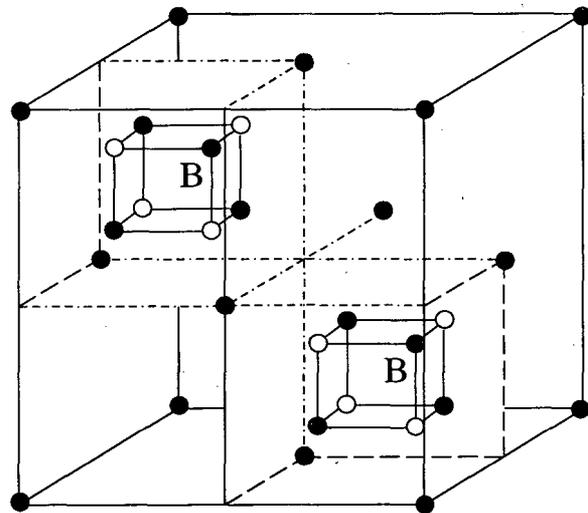
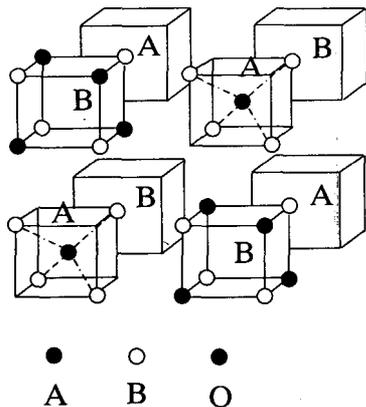


Figura 1: Estructura cristalina de la espinela

que todos los octaedros están ocupados por cationes B, en tanto que todos los cationes A se encuentran en posiciones tetraédricas. Por otro lado, en la espinela totalmente invertida, todos los aniones A se encuentran en posiciones octaédricas, por lo que la mitad de cationes B se encuentran repartidos equitativamente entre posiciones con ambos tipos de coordinación.

#### TECNICA EXPERIMENTAL UTILIZADA: LAS CORRELACIONES ANGULARES PERTURBADAS

A diferencia de la espectroscopía Mössbauer, la técnica CAP es particularmente ventajosa para un estudio del GCE en función de la temperatura (ya que aquella se encuentra limitada por el factor Debye-Waller). Descripciones completas de la técnica CAP han sido reportados en numerosas ocasiones [3,4], por lo que recordaremos aquí los aspectos esenciales de la misma para la comprensión de este trabajo. Esencialmente, la técnica CAP permite una determinación experimental directa del GCE en sitios de impureza de catión en redes cristalinas, a través de la interacción de tal GCE con el momento cuadrupolar Q del núcleo sonda. En el sistema de ejes principales, dos parámetros definen enteramente el tensor GCE:  $V_{ZZ}$  y  $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$ . Los ejes del tensor GCE se eligen de tal manera que

$|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$ , de forma tal que  $0 \leq \eta \leq 1$ . Este último parámetro brinda información sobre la simetría de la distribución de carga en el sitio de impureza.  $V_{ZZ}$  está dado usualmente a través de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$ , siendo la relación entre ambos:

$$\omega_Q = \frac{\pi e Q V_{ZZ}}{20 h}$$

En el caso particular de este trabajo, debido a que el spin del núcleo sonda es  $3/2$ , la interacción GCE-Q producirá el desdoblamiento del nivel nuclear en tres subniveles. Este desdoblamiento se traduce en la presencia de tres frecuencias características en las transformadas de Fourier de un espectro  $R(t)$  (ver fig 2) por cada interacción cuadrupolar eléctrica que experimenta una fracción  $f$  de las sondas hiperfinas. La posición relativa de cada uno de estos picos en la transformada de Fourier está definida por el parámetro  $\eta$ .

#### PREPARACION DE MUESTRAS

Las espinelas  $CdFe_2O_4$  y  $ZnFe_2O_4$  se preparan disolviendo con  $NO_3H$  los metales correspondientes, en proporciones estequiométricas. A esta solución se le agregó la actividad introduciendo en la misma  $^{111}InCl_3$  obtenido

comercialmente (diluido en agua destilada). Esta solución se calentó a temperatura moderada, obteniéndose nitratos de los metales respectivos, que fueron sometidos a un tratamiento de calcinación en horno a  $T=900^{\circ}\text{C}$  (al aire) durante 24 hs, lográndose la estructura de la espinela correspondiente. Para lograr una estructura lo más ordenada y estable posible, luego de finalizado el tratamiento de calcinación, la muestras activas se dejaron enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los resultados de difracción de rayos X sobre muestras inactivas obtenidas con el mismo procedimiento mostraron solo la presencia de los compuestos esperados.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 2 (sobre la izquierda) se presentan espectros  $R(t)$  típicos de las muestras  $^{111}\text{In}:\text{CdFe}_2\text{O}_4$ . Los espectros correspondientes a las muestras  $^{111}\text{In}:\text{CdFe}_2\text{O}_4$  son enteramente similares y no serán presentados por tal razón. El análisis de ambos conjuntos de espectros revela la presencia de dos interacciones cuadrupolares eléctricas de características diferentes. En las transformadas de Fourier correspondientes a los espectros  $R(t)$  (a la derecha de la figura 2), los tres picos que se observan indican la existencia de una interacción  $I_1$

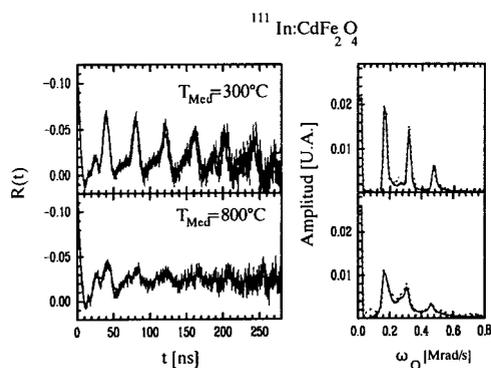


Figura 2: Espectros  $R(t)$  para  $^{111}\text{In}:\text{CdFe}_2\text{O}_4$

muy bien definida ( $\delta \approx 0$ ) y que se corresponde con una distribución de carga simétrica ( $\eta \approx 0$ ). De la misma manera, se puede observar en los espectros CAP la existencia de una segunda interacción cuadrupolar eléctrica  $I_2$  muy distribuida, con  $\eta \approx 1$ . Los valores de  $V_{ZZ}$  para ambas interacciones son similares.

Respecto a la evolución de los parámetros hiperfinos de  $I_1$  con la temperatura, existe un cambio significativo en los espectros CAP, fundamentalmente debido a la atenuación de  $I_1$ . Este proceso es además reversible. Contrariamente

a lo que se esperaría teniendo en cuenta únicamente la dilatación de red, en el caso  $^{111}\text{In}:\text{CdFe}_2\text{O}_4$  se observa un ligero incremento de  $\omega_Q$  con el aumento de la  $T$ . En cambio, en el caso de las medidas  $^{111}\text{In}:\text{ZnFe}_2\text{O}_4$   $\omega_Q$  se mantiene aproximadamente constante con  $T$  hasta los  $600^{\circ}\text{C}$ . A partir de allí, decrece ligeramente.

## DISCUSION

En la tabla I se presenta un resumen de los valores esperados para los parámetros hiperfinos para sitios sustitucionales de catión en espinelas, si la sonda hiperfina no constituye una impureza en la estructura cristalina. Estos valores serán de utilidad en la identificación del origen de las interacciones observadas en este trabajo. En el caso de la espinela desordenada, los valores de  $V_{ZZ}$  y  $\eta$  pueden variar considerablemente en comparación a los casos de las espinelas normal e inversa. Por lo tanto, en este caso no resulta sencillo efectuar predicciones acerca de posibles valores esperados para estos parámetros. Cálculos realizados empleando el modelo de cargas puntuales revelaron que, aún en el marco de una aproximación tan simple como esta, es posible esperar la presencia de más de dos interacciones hiperfinas. Si además la sonda hiperfina constituye una impureza en el host, es posible esperar desviaciones de los valores reportados en la tabla I, ya que la presencia de la sonda puede dar lugar a distorsiones en el entorno del sitio donde se encuentra ubicada la misma. En este caso, resultará de utilidad la comparación con resultados en espinelas donde la sonda es uno de los elementos propios del host o bien con determinaciones del GCE por otra técnicas experimentales (tales como la EM) o cálculos teóricos.

Las dos interacciones hiperfinas descritas en la sección anterior, poseen características similares a aquellas observadas en trabajos previos en experimentos CAP con  $^{111}\text{In}$  en espinelas de oxígeno [5] y azufre [6]. Medidas de EM en las muestras  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  estudiadas en este trabajo revelaron que todos los átomos de Fe presentes se encuentran ocupando sitios tipo B, esto es, la espinela posee una estructura normal. La buena definición de la interacción  $I_1$  es propia de sondas situadas en sitios cristalográficos bien definidos. Teniendo en cuenta los parámetros hiperfinos de la misma ( $V_{ZZ} \neq 0$  y  $\eta \approx 0$ ), es razonable suponer que esta interacción tiene su origen en sondas situadas en sitios B de la estructura cristalina. Está interpretación concuerda con la sostenida en referencias 5 y 6 para una interacción de características similares observada en medidas CAP en espinelas de azufre.

Respecto a  $I_2$ , su origen es incierto, y se requieren más experimentos para su identificación. Para un posible interpretación del origen de esta interacción podemos señalar que a altas temperaturas, el cociente de fracciones de sondas que experimentan  $I_1$  e  $I_2$  es  $f_1/f_2 \approx 2$ . Esta distribución es igual a la del cociente  $f_B/f_A$ . En el caso de las espinelas estudiadas en este trabajo, las sondas hiperfinas constituyen una impureza en el host. Por lo tanto y de acuerdo con la discusión presentada más arriba, una posible explicación acerca del origen de esta interacción es que se deba a sondas en sitios A de la estructura de la espinela. Las grandes diferencias entre valores observados y esperados de  $V_{ZZ}$  y  $\eta$ , así como el elevado valor del ancho de la distribución de frecuencias para esta componente podrían originarse en distorsiones en el entorno de las sondas, debido a la presencia de las mismas. Si bien la valencia del In hace pensar que el sitio natural para la ubicación de la sonda en esta estructura es el B, existen antecedentes previos de trabajos en estos compuestos que asignan una cierta preferencia no nula de este elemento por los sitios de coordinación tetraédrica [7,8]. Otra posible alternativa ha sido considerada por L.Mendoza a partir de resultados de medidas CAP en  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  [9], que asigna esta interacción a (i) sondas  $^{111}\text{In}$  en sitios B, perturbados por vacancias de oxígeno o por la proximidad de átomos de Cd fuera de los sitios tetraédricos A ó (ii) sondas  $^{111}\text{In}$  en sitios diferentes a los sitios B, posiblemente en sitios octaédricos intersticiales.

En la tabla II se muestran resultados de las medidas CAP en ambas espinelas, juntamente con aquellos correspondientes a cálculos realizados utilizando el modelo de cargas puntuales MCP. Es importante notar que los valores de  $V_{ZZ}$  obtenidos en dichos cálculos dependen fuertemente del parámetro  $u$ , por lo que para una comparación precisa sería necesario conocer con la mayor exactitud posible dicho parámetro. Por otro lado, en la tabla III se muestran valores de  $V_{ZZ}$  obtenidos mediante medidas EM en las dos espinelas en consideración obtenidos a partir de las referencias [10-12]. En los valores de  $V_{ZZ}$  experimentales que se presentan se hace la suposición que dicho parámetro puede describirse a través del producto

$V_{ZZ} = V_{ZZ}^{Red} (1 - \gamma_\infty)$ , donde  $\gamma_\infty$  es el factor de Sternheimer que da cuenta de la contribución a  $V_{ZZ}$  de la deformación de las capas electrónicas de la sonda. De la comparación conjunta de estos tres resultados podemos obtener las siguientes conclusiones:

a) admitiendo la exactitud de los valores del parámetro  $u$  utilizados en este cálculo dados en ref 13, la comparación de los valores de  $V_{ZZ}$  obtenidos en experimentos EM reportados en la literatura y

cálculos MCP muestran un razonable acuerdo para el caso de  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ , lo que estaría indicando que los valores de  $V_{ZZ}$  en el sitio B de este compuesto tienen su origen en contribuciones esencialmente iónicas. Por el contrario, en el caso de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  existe una importante divergencia entre ambos valores, indicando contribuciones covalentes a los valores de  $V_{ZZ}$  en este caso.

b) comparando los resultados EM con los de las medidas CAP, vemos que existen diferencias significativas para el valor de  $V_{ZZ}$  en ambos casos (en los dos es mayor el determinado por medidas CAP), pero el valor del cociente  $V_{ZZ}(\text{CdFe}_2\text{O}_4)/V_{ZZ}(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$  es similar para ambos tipos de medidas. Esto implica que, si bien existen contribuciones propias de la sonda  $^{111}\text{In}$  a  $V_{ZZ}$ , las mismas son de orden similar en ambos compuestos.

## CONCLUSIONES

Se ha determinado la interacción cuadrupolar hiperfina de  $^{111}\text{In}$  en los sitios B de las espinelas  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , mediante la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas.

La comparación de los resultados de las medidas EM con cálculos simples en el marco de un modelo de cargas puntuales revelan que, al menos en el caso de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , existe una contribución no despreciable de origen covalente al valor del GCE. Los cocientes de  $V_{ZZ}$  de ambas espinelas determinados a través de medidas Mössbauer y CAP con la sonda  $^{111}\text{In}$ , son similares, hecho que podría estar relacionado a contribuciones semejantes a  $V_{ZZ}$  de los orbitales de valencia de la sonda CAP en ambos casos.

## REFERENCIAS

- 1) W.Witthuhn, *Hyp. Int.* **24-26** (1985) 547
- 2) J.Shitu, *Tesis Doctoral*, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1995
- 3) H.Frauenfelder y R.M.Steffen en *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, edited by K.Siegbahn (North-Holland, Amsterdam, 1967), pp 967 and 1182.
- 4) A.López García, *Magnetic Resonance Review* **15**, (1990), 119-165
- 5) J.Shitu, L.Errico, J.M.Ramallo López, A.G.Bibiloni, A.F.Pasquevich, M.Rentería y F.G.Requejo, *Anales de la 79<sup>ava</sup> Reunión de la Asociación Física Argentina*
- 6) A.F.Pasquevich, A.Rodríguez, J.Shitu, P.R.J.Silva y H.Saitovitch, en preparación.
- 7) N.N.Greenwood, *Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría*, Editorial Alhambra, Primera edición, 1970, pp 117
- 8) G.Blasse, *Philips Res. Repts. Suppl* **3** (1964) 1-139

- 9) L.Mendoza Zeliz, International Workshop "XXV Anniversary of Hyperfine Interactions at La Plata"  
 10) A.Hudson and H.J.Whitfield, Molecular Physics **12**, 2 (1967) 165  
 11) F.G.Goya, S.J.Stewart and R.C.Mercader, Solid State Communications **96**, 7 (1995) 485  
 12) V.U.Patil and R.G.Kulkarni, Solid State Communications **31** (1979) 551  
 13) C.O.Arean, E.G.Díaz, J.M.R.González y M.A.V.García, J. of Sol. State Chem. **77** (1988) 275-280

Tabla I: Valores esperados para los parámetros hiperfinos en experimentos CAP en espinelas cuando la sonda es uno de los constituyentes del compuesto

| TIPO DE ESPINELA | $\frac{f_B}{f_A}$ | $V_{ZZ}^A$  | $\eta_A$    | $\delta_A$  | $V_{ZZ}^B$ | $\eta_B$    | $\delta_B$  |
|------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| NORMAL           | 2                 | $\approx 0$ | $\approx 0$ | $\approx 0$ | $\neq 0$   | $\approx 0$ | $\approx 0$ |
| INVERSA          | 0.5               | $\approx 0$ | $\approx 0$ | $\approx 0$ | $\neq 0$   | $\approx 0$ | $\approx 0$ |
| DESORDENADA      | ?                 | ?           | ?           | grande      | ?          | ?           | grande      |

Tabla II: Valores de parámetros hiperfinos usando el cálculo de cargas puntuales y obtenidos en medidas CAP

| Oxido                            | Resultados cálculo CP <sup>(1)</sup>                  |           |   | Resultados experimentales CAP  |                   |   |
|----------------------------------|---|-----------|---|--|-------------------|---|
|                                  | $V_{ZZ}^B(B)$<br>[10 <sup>20</sup> V/m <sup>2</sup> ] | $\eta(B)$ | $\frac{V_{ZZ}(CdFe_2O_4)}{V_{ZZ}(ZnFe_2O_4)}$ | $V_{ZZ}^B(B)$ <sup>(2)</sup><br>[10 <sup>20</sup> V/m <sup>2</sup> ] | $\eta(B)$         | $\frac{V_{ZZ}(CdFe_2O_4)}{V_{ZZ}(ZnFe_2O_4)}$ |
| CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 4.54  | 0.00      | 1.21  | 8.162 <sub>9</sub>   | 0.16 <sub>1</sub> | 1.730 <sub>5</sub>                            |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 3.75  | 0.00      |   | 4.717 <sub>9</sub>   | 0.12 <sub>2</sub> |   |

(1) El resultado tiene en cuenta el factor de antishielding del <sup>111</sup>In. El parámetro de red y las posiciones atómicas (u) de los dos compuestos se indican en la sección estructura.

(2) Corresponden a los resultados de las medidas a temperatura ambiente

Tabla III: Determinaciones de  $V_{ZZ}$  mediante la Espectroscopía Mössbauer en CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

| Oxido   | $\Delta E_Q$<br>[mm/s] | $V_{ZZ}^B(B)$ <sup>(1)</sup><br>[10 <sup>20</sup> V/m <sup>2</sup> ] | $V_{ZZ}^B(B)$ <sup>(2)</sup><br>[10 <sup>20</sup> V/m <sup>2</sup> ] | $\frac{V_{ZZ}(CdFe_2O_4)}{V_{ZZ}(ZnFe_2O_4)}$ |
|---|------------------------|--|--|---|
| CdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>(A)</sup> | 0.83 <sub>2</sub>      | 3.93 <sub>14</sub>   | 4.9 <sub>1</sub>   | 2.08 <sub>6</sub>                             |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>(B)</sup> | 0.40 <sub>3</sub>      | 1.89 <sub>23</sub>   | 2.37 <sub>18</sub>   |   |

(\*) Los valores de  $V_{ZZ}$  que se presentan fueron obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer usando <sup>57</sup>Fe como sonda. El valor del factor de Antishielding considerado para este cálculo es -9.14 (1) Se toma Q=0.2 b (2) Se toma Q=0.16 b

(A) Valores tomados de Ref. 7

(B) El valor de  $\Delta E_Q$  para ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es un promedio de los resultados de las medidas de las referencias [7-9]

$^{111}\text{In}:\text{CdFeO}_{24}$

