

# Gradiente de campo eléctrico en impurezas ubicadas en sitios catiónicos de sesquióxidos con estructura bixbita

F.G. REQUEJO \* †, A.G. BIBILONI †, A.F. PASQUEVICH ‡, M. RENTERÍA †, J. SHITU †

TENAES (UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA - CONICET)  
CALLE 49 Y 115 - CC/67 (1900) LA PLATA - ARGENTINA  
e-mail: requejo@venus.fisica.unlp.edu.ar

K.P. FREITAG

INSTITUT FÜR STRAHLEN-UND KERNPHYSIK (UNIVERSITÄT BÖNN - ALEMANIA)

Se presentan en este trabajo los resultados de experimentos de Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) obtenidos empleando la sonda  $^{181}\text{Ta}$  en los sistemas  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Las caracterizaciones así obtenidas se evalúan junto con las realizadas sobre estos y otros compuestos de estructura bixbita. Dado que en aquellas se ha empleado además la sonda  $^{111}\text{Cd}$  es posible determinar la dependencia entre el gradiente de campo eléctrico (GCE) y la constante de red de la estructura para cada una de estas dos sondas.

Analizando la relación entre los GCE en los dos sitios catiónicos de cada bixbita se encuentra que ella depende en forma lineal de la constante de red del compuesto. La proporcionalidad hallada entre la constante de red y el cociente entre los GCE para ambos sitios de la bixbita es independiente de la sonda utilizada en el experimento CAP dentro de un intervalo de confianza del 95%.

In this work we present the results obtained with the Perturbed Angular Correlation (PAC) technique using the  $^{181}\text{Ta}$  probe in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . These results are analyzed and compared with previous ones performed with the  $^{111}\text{Cd}$  probe in the same byxbites considering the effect of the lattice constant of the compound.

We can conclude that the ratio between the electric field gradients in each of the two sites of the byxbite have a lineal dependence with the lattice constant. This behavior is independent of the probe employed with a 95% of confidence.

## Introducción

La técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) permite obtener información sobre el gradiente de campo eléctrico (GCE) en el sitio del sólido donde se alojan las sondas CAP (núcleos radioactivos de determinadas características) <sup>1</sup>. En general dichas sondas constituyen una impureza en el sólido.

Según la literatura, el empleo de la sonda CAP  $^{111}\text{Cd}$  es más frecuente que el de la sonda  $^{181}\text{Ta}$ . En efecto, es posible encontrar numerosos estudios ya realizados con el empleo de la primera y que aún faltan ser aclarados en términos de la segunda. Se pueden encontrar por ejemplo correlaciones efectuadas con la sonda  $^{111}\text{Cd}$  entre las GCE locales y de red en óxidos binarios <sup>2</sup>, mientras que esta misma

problemática aun esta siendo estudiada con  $^{181}\text{Ta}$ .

Con la técnica CAP se han realizado hasta el momento numerosas caracterizaciones (determinaciones de las componentes principales del tensor GCE) en sitios de catión de sesquióxidos con estructura bixbita <sup>3,4</sup>. Los primeros experimentos con estos compuestos se realizaron empleando la sonda  $^{111}\text{Cd}$  <sup>3</sup>. Posteriormente fueron llevados a cabo estudios similares empleando además la sonda  $^{181}\text{Ta}$  <sup>4</sup>.

El hecho de que los compuestos con estructura del tipo de las bixbitas posea dos sitios catiónicos similares pero con simetrías diferentes hace que el estudio PAC de éstos con dos sondas diferentes resulte útil para comprender el comportamiento del GCE en sitios de impurezas. En efecto, el grupo de las bixbitas se caracteriza porque los cationes de la estructura forman aproximadamente una red

\* Autor a quien dirigir la correspondencia

cúbica centrada en las caras con seis de los ocho sitios tetrahédricos ocupados por oxígenos. Esta estructura posee dos sitios inequivalentes para los cationes denominados "C" y "D". El "D" resulta axialmente simétrico mientras que el "C" está más distorsionado y es tres veces más abundante en la red que el "D".

## Experimental

Muestras en polvo de  $Gd_2O_3$  (5N),  $Sc_2O_3$  (4N) y  $Sm_2O_3$  (4N) fueron obtenidas comercialmente (Alfa Products). Se realizaron recocidos de 24 h a 1173 K en el caso de los óxidos de Gd y Sc y de 2 h a 773 K (para evitar la transformación a la fase B) en el caso del Sm. Cada una de ellas fue comprimida en forma de una pequeña pastilla. La actividad  $^{181}Hf \rightarrow ^{181}Ta$  fue introducida mediante implantación iónica a 150 KeV en el implantador del Institut für Strahlen-und Kernphysik de Bonn, Alemania. El flujo de la dosis calculado fue de  $10^{13}$  iones/cm<sup>2</sup> aproximadamente.

Para obtener la muestra de  $In_2O_3$  con la sonda  $^{181}Ta$  se procedió de la siguiente forma. Se irradió  $HfCl_4$  en el reactor RA-3 de la CNEA para obtener la sonda  $^{181}Hf$ . Posteriormente se incorporó In en polvo (Alfa Products, 5N) y se disolvieron en ácido nítrico para obtener  $In_2O_3(^{181}Hf)$  con una concentración final de hafnio 1 % atómico.

Las interacciones hiperfinas fueron observadas por medio de un equipo CAP, el cual ya ha sido descrito en la literatura <sup>4</sup>. Se empleó la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  de 133-482 KeV del  $^{181}Ta$ . El tiempo de resolución empleado fue de 0,9 ns mientras que la calibración fue de 0,3 ns/canal aproximadamente. El factor de asimetría  $R(t)$  experimentalmente obtenido fue ajustado por el factor de perturbación teórico para interacciones cuadrupolares eléctricas. Cada una de las interacciones ajustadas de esta forma queda definida a través de los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$  (frecuencia cuadrupolar eléctrica) y  $\eta$  (parámetro de asimetría),  $\delta$  la distribución de dicha señal y  $f$  la intensidad relativa de la misma. La obtención del factor de asimetría como así también la forma del factor de perturbación teórico y los parámetros que lo caracterizan han sido ampliamente discutidos en numerosos trabajos <sup>1,2,4</sup>.

## Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra los espectros PAC y sus correspondientes transformadas de Fourier. En todos los casos se ajustaron dos interacciones hiperfinas. Los parámetros que caracterizan a cada una ( $\omega_Q$  y  $\eta$ ) y los valores de su distribución son exhibidos en la Tabla 1. La intensidad relativa  $f$  de cada interacción se ilustra en la Fig. 2, donde se ha tenido en cuenta su relación con la constante de red de la bixbita caracterizada.

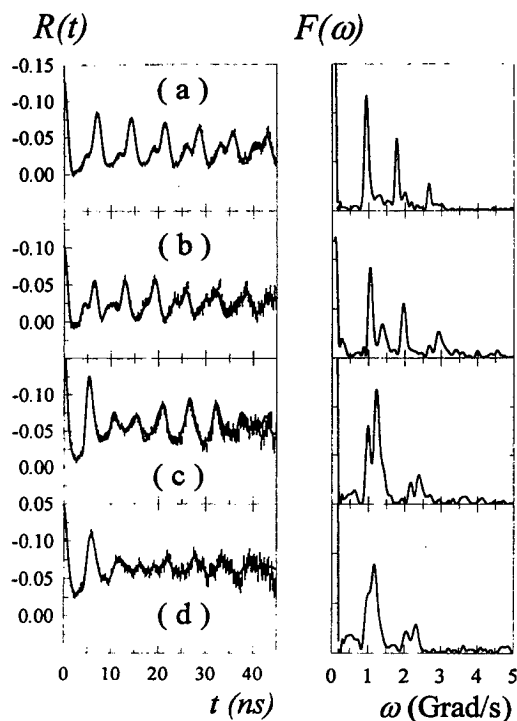


Figura 1: espectros PAC (izq.) y su transformada de Fourier (der.) de a)  $In_2O_3$ ; b)  $Sc_2O_3$ ; c)  $Gd_2O_3$  y d)  $Sm_2O_3$ . En todos los casos se empleó la sonda  $^{181}Hf$ .

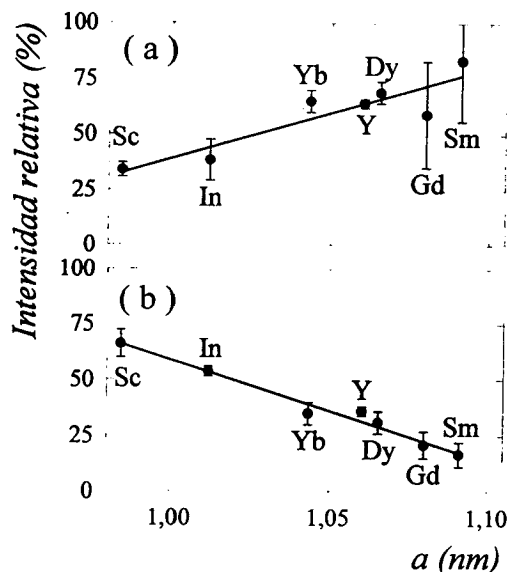


Figura 2: intensidad relativa de las interacciones hiperfinas del  $^{181}\text{Ta}$  en los sitios de la bixbita en función de la constante de red "a": a) sitio C y b) sitio D.

Se deben esperar en principio dos interacciones hiperfinas diferentes en los resultados PAC, dado que existen en la estructura de las bixbitas dos sitios cristalográficos no equivalentes para los cationes. Una de ellas estaría originada por las sondas ubicadas en el sitio D de la bixbita, de alta simetría, y la otra por la presencia de sondas en el sitio C de la misma, de mayor asimetría. De acuerdo a estas características la interacción con el valor más bajo del parámetro de asimetría (entre 0 y 0,17) debería corresponder al sitio D. La confiabilidad en esta asignación directa está dada por la extrema sensibilidad de la técnica CAP para registrar pequeñas variaciones de la simetría del sitio donde se encuentra la sonda. Esto está asociado a la dependencia del GCE con la posición de los iones primeros vecinos de la sonda.

Como fue mencionado en la introducción, la población del sitio C es tres veces mayor que el D. Los resultados PAC, a través de las intensidades relativas  $f$  ajustadas, indican que la ocupación de estos sitios por átomos de  $^{181}\text{Ta}$  (sonda PAC empleada) no guarda dicha relación y que además ella depende de la constante de red de la bixbita (Fig. 2). Si

bien el origen de este comportamiento aun es un tema de estudio, evidentemente está asociado a que el  $^{181}\text{Ta}$  constituye una impureza en los sitios catiónicos de las bixbitas. Así, el sitio C no presenta características de electronegatividad o espacio suficiente para bajos valores de la constante de red que favorezcan el alojamiento de la sonda PAC. Este efecto se hace menos notable a medida que la constante de red de la estructura aumenta.

### Conclusiones

Existe un comportamiento lineal para el cociente entre la frecuencia  $\omega_Q$  asociada a los sitios C y D en la bixbita en función de la constante de red cuando se emplean las sondas  $^{181}\text{Ta}$  o  $^{111}\text{Cd}$ .

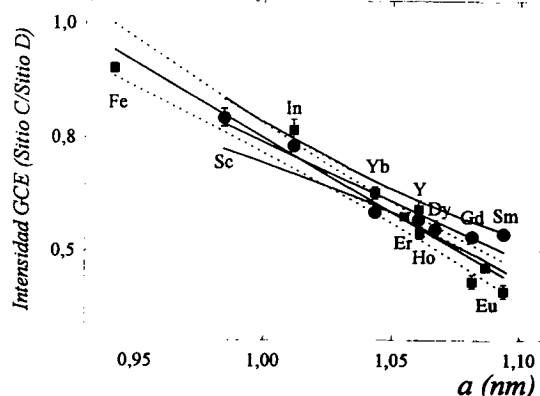


Figura 3: cociente entre las frecuencias cuadrupolares eléctricas ( $\omega_Q$ ) entre los sitios C y D de la bixbita. Los círculos corresponden a resultados obtenidos con la sonda  $^{111}\text{Cd}$  y los cuadrados con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ . Las curvas corresponden a los límites admitidos dentro de un intervalo de confianza del 95%; las líneas de puntos corresponden a los experimentos realizados con  $^{111}\text{Cd}$  mientras que las llenas con los realizados con  $^{181}\text{Ta}$ .

De la evaluación de las proporcionalidades halladas para cada sonda en función de la constante de red de la bixbita se observa que las mismas coinciden dentro de un intervalo de confianza del 95%. Esto es, los resultados PAC resultan independientes de la sonda empleada (Fig. 3) cuando se estudia el efecto del tamaño de la red en el cociente entre la intensidad de los GCE (que a menos de una constante está representado por el valor ajustado de  $\omega_Q^{1,2,4}$ ) de los sitios catiónicos de las bixbitas.

La ocupación de los sitios catiónicos C en la bixbita por parte de átomos de  $^{181}\text{Ta}$  no es favorecida para bajos valores de la constante de red de la estructura (Fig. 2).

Se observa que la relación entre las intensidades del GCE en los sitios C y D de la bixbita se mantiene aproximadamente igual entre ambas sondas. Por otro lado, los valores del parámetro hiperfino de asimetría para cada sitio coinciden con los predichos por cálculos sencillos considerando una distribución puntual de cargas iónicas en el sitio cristalográfico de cada ion. Análisis posteriores han mostrado que esto vale tanto para cuando se consideran los iones primeros vecinos como los de toda la red cristalina <sup>5</sup>.

## Referencias

- † - CONICET
- ‡ - CICpBA
- 1 - H. Frauenfelder and R. M. Steffen; en *, $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ -Ray Spectroscopy*, editado por K. Siegbahn (North-Holland, Amsterdam, 1968), Vol. 2, p.917.
- 2 - M. Rentería, C. P. Massolo y A. G. Bibiloni; *Mod. Phys. Lett. B6* (1992) 683.
- 3 - J. Shitu, P. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K. P. Lieb S. Bedi y A. Bartos; *Phys. Rev. B46* (1992) 7987.
- 4 - A. F. Pasquevich, A. G. Bibiloni, C. P. Massolo, M. Rentería, J. A. Verseci y K. Freitag; *Phys. Rev. B, 49* (1994) 14331.
- 5 - F. G. Requejo, A. G. Bibiloni, A. F. Pasquevich, M. Rentería, J. Shitu y K. P. Freitag; *Trabajo en preparación*.

TABLA 1: PARÁMETROS HIPERFINOS OBTENIDOS CON  $^{181}\text{Hf}$  EN LOS SITIOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS CATIONES EN LAS BIXBITAS.

Compuesto	Sitio C			Sitio D		
	$\omega_Q$ (Mrad/s)	$\eta$	$\delta$ (%)	$\omega_Q$ (Mrad/s)	$\eta$	$\delta$ (%)
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	101,5 <sub>9</sub>	0,78 <sub>1</sub>	6,7 <sub>7</sub>	189 <sub>1</sub>	0,00	2 <sub>1</sub>
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	106,9 <sub>4</sub>	0,751 <sub>6</sub>	2,9 <sub>4</sub>	210 <sub>2</sub>	0,13 <sub>4</sub>	2 <sub>1</sub>
$\text{In}_2\text{O}_3$	106 <sub>2</sub>	0,65 <sub>3</sub>	11 <sub>2</sub>	145,6 <sub>3</sub>	0,168 <sub>8</sub>	1 <sub>1</sub>
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	128 <sub>1</sub>	1	8 <sub>4</sub>	161,8 <sub>5</sub>	0,17 <sub>1</sub>	6 <sub>1</sub>