

Estudio CAP de Espinelas

J. SHITU[†],*, L.A. ERRICO[‡], J.M. RAMALLO LÓPEZ[§], A.G. BIBILONI[¶], A.F. PASQUEVICH^γ, M. RENTERÍA[¶] Y
F.G. REQUEJO[†]

PROGRAMA TENAES, DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA, C.C.N 67 (1900) LA PLATA
e-mail: shitu@venus.fisica.unlp.edu.ar

Se presentan los resultados experimentales de las interacciones cuadrupolares eléctricas de ^{111}Cd en las espinelas CdIn_2S_4 , MgIn_2S_4 y HgIn_2S_4 , en el rango de temperaturas RT-500°C. Se presenta también la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura. Aunque el método de preparación no siempre condujo a una única fase, se pudo determinar en todos los casos tanto la estructura como el grado de inversión. Los valores experimentales de los parámetros hiperfinos son comparados con resultados teóricos calculados usando el modelo de cargas puntuales.

Experimental results of the electric quadrupole interactions at ^{111}Cd in CdIn_2S_4 , MgIn_2S_4 spinels in the temperature range RT-500° C are present. The temperature dependence of the hyperfine parameters is also discussed. Although the sample preparation does not produce a single phase, it was possible to determine both the crystalline structure and the degree of inversion of the spinel in all samples. The experimental results of the hyperfine parameters are discussed and compared with theoretical predictions in the frame of the point-charge model.

Introducción

La problemática de orden e inversión en compuestos tipo espínela ha sido extensamente estudiada. Sin embargo, la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) ha sido utilizada sólo recientemente para el estudio de estos compuestos¹. Esta técnica provee información del entorno cercano de un átomo-sonda a través de la perturbación de la correlación angular de las emisiones de una cascada - de su núcleo, debida a la interacción del momento cuadrupolar de aquel con los campos externos originados por la distribución de carga del sólido². La presencia del In, una de las sondas CAP más comúnmente usadas, como constituyente natural de los compuestos estudiados, potencia la aplicabilidad de esta técnica para su estudio.

Estructura de las espinelas

La estructura de las espinelas corresponde a la del mineral MgAl_2O_4 . La fórmula general de las mismas es AB_2X_4 , donde A y B son cationes divalentes y trivalentes respectivamente (en la mayoría de los casos) y $\text{X}=\text{O}^{2-}$, S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} ^[3]. La celda unitaria, de simetría cúbica, posee ocho moléculas. En la llamada espínela normal, los ocho cationes A ocupan posiciones tetraédricas en la red cúbica centrada en las caras de los aniones X y los 16 cationes B ocupan posiciones octaédricas equivalentes (Figura 1). En el caso de una espínela normal el tamaño de los iones en los pequeños sitios A (tetraédricos) causan desplazamientos de los iones azufre primeros vecinos a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, ocasionando una distorsión trigonal en el

* Autor a quien dirigir la correspondencia

† Becario del CONICET, Argentina.

‡ Becario de Entrenamiento de la CICPBA, Argentina.

§ Becario Antorchas, Argentina.

¶ Investigador del CONICET, Argentina.

γ Investigador de la CICPBA, Argentina.

octaedro de iones azufres alrededor de los cationes B. La simetría cúbica del sitio A se mantiene, resultando en un gradiente de campo eléctrico (GCE) nulo, mientras que la distorsión alrededor del sitio B produce un GCE axialmente simétrico

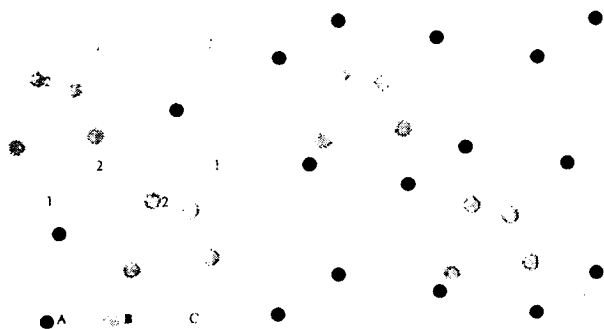


Figura 1. Estructura de una espinela normal. La estructura puede considerarse como ocho octantes con tetraedros A_4C_4 y cubos B_4C_4 alternados de acuerdo con el diagrama de la izquierda. La celdilla unidad se completa mediante un cubo circundante centrado en las caras de iones A

En la espinela inversa la mitad de los cationes B ocupan posiciones tetraédricas y la otra mitad y todos los cationes A ocupan posiciones octaédricas. Se observan además grados intermedios de inversión e inclusive una ocupación totalmente aleatoria de ambos cationes en todas las posiciones octaédricas y tetraédricas de la celda unidad. En este caso existen diferentes entornos para el catión B, resultando en una variedad de GCE.

Preparación de las muestras

Las tres espinelas estudiadas ($CdIn_2S_4$, $MgIn_2S_4$ y $HgIn_2S_4$) se prepararon por fusión de sus componentes en cantidades estequiométricas en un vacío de aproximadamente 10^{-5} mbar para evitar la oxidación de los componentes. En todas las muestras se trabajó con una cantidad inicial de azufre superior en un 10 % a lo indicado por la estequiometría de los compuestos. Esto se realizó con el fin de compensar las pérdidas ocasionadas por el bajo punto de sublimación del azufre. La sonda CAP fue introducida por deposición de $^{111}InCl_3$ sobre

una lámina de indio antes de la fusión. El cloro fue evaporado mediante el uso de una lámpara infraroja. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopía de rayos X, observándose los patrones de difracción esperados.

Experimental

Las medidas de CAP fueron realizadas mediante el empleo de un equipo convencional de cuatro detectores con centelladores de BaF_2 en un arreglo planar con una separación de 90° entre sí y resolución temporal de 0,9 ns. De esta manera se obtuvieron 8 espectros de coincidencias $C(t, \theta)$, 4 de ellos para $\theta=90^\circ$ y los restantes para $\theta=180^\circ$. Luego de la substracción de las coincidencias accidentales estos ocho espectros se combinan para obtener la relación de asimetría ($R(t)$):

$$R(t) = \frac{2[C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)]}{[C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)]} = A_{22}^{Exp} G_{22}^{Exp}(t) \quad (1)$$

Para muestras policristalinas y un espín nuclear del estado intermedio de la cascada $I=5/2$, el factor de perturbación $G_{22}(t)$ para interacciones cuadrupolares estáticas tiene la forma:

$$G_{22}(t) = \sum_i f_i (S_{20,i} + \sum_{j=1}^3 (S_{2j,i} \cos(\omega_{j,i}(\eta, \nu_Q)t) e^{\delta\omega_{j,i}t})) \quad (2)$$

donde las f_i son las fracciones relativas de núcleos que experimentan una dada perturbación, las ω_j están relacionadas con la frecuencia cuadrupolar $\omega_Q = eQV_{ZZ}/40$ a través de $\omega_j = g_j(\eta)\omega_Q$, siendo g_j y S_{2j} funciones conocidas ⁴ del parámetro de asimetría η dado por:

$$\eta = \frac{|V_{XX} - V_{YY}|}{V_{ZZ}}$$

donde los V_{ii} ($i=X,Y,Z$) son las componentes principales del tensor GCE y cumplen con la condición $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$. La función exponencial corresponde a una distribución Lorentziana de frecuencias de ancho relativo δ_i alrededor de ω_j .

Resultados

En la figura 2 se presentan los espectros CAP a temperatura ambiente para cada espinela, así como los espectros Fourier de los mismos. Las líneas continuas representan el ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación (2) a los puntos experimentales. Los valores de los parámetros hiperfinos ajustados se presentan en la Tabla 1.

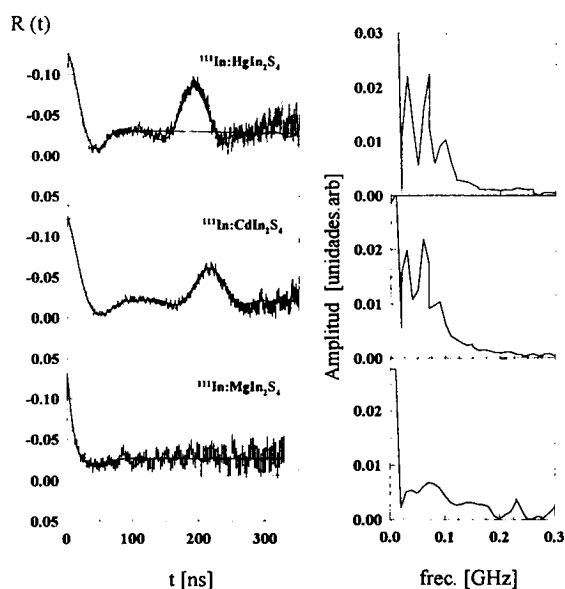


Figura 2: Espectros $R(T)$ para cada espinela a temperatura ambiente

a) CdIn_2S_4 : como se puede ver a partir de la Tabla 1, los espectros $R(t)$ correspondientes a la primera muestra presentan una única interacción bien definida ($\delta \approx 0$), lo que corresponde a un único entorno cristalino para las sondas (todos los núcleos experimentan la misma interacción), caracterizado por un η bajo, lo cual es característico de una espinela normal. En el caso de la segunda muestra, se observan dos interacciones: una bien definida con parámetros

hiperfinos similares a la anterior y otra muy distribuida.

b) HgIn_2S_4 : se obtuvo un resultado similar al de la muestra 2 de la espinela de Cd.

c) MgIn_2S_4 : se observa sólo una distribución de GCE, comportamiento que no varió en el rango de temperatura estudiado (20-500°C).

La evolución de los parámetros hiperfinos con la temperatura para a) y b) se muestra en la figura 3.

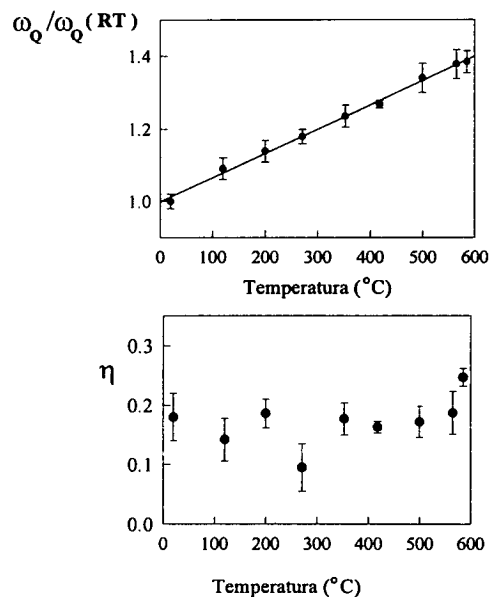


Figura 3: Evolución de los parámetros hiperfinos con la temperatura.

Discusión

La presencia de una interacción bien definida tanto para las muestras de la espinela de Cd así como la de Hg, más el hecho de que el In sea un constituyente natural de ambos compuestos, nos permite concluir que las sondas CAP que la experimentan se encuentran ubicadas en posiciones octaédricas de una espinela normal. De la misma manera, el parámetro de asimetría η obtenido es el que se espera para sondas ubicadas en sitios cristalinos con simetría puntual octaédrica regular. Los valores del GCE obtenidos para ambos casos son prácticamente iguales, como sería de esperar

para compuestos con la misma celda unidad y parámetros de red ligeramente diferentes.

Respecto a la segunda interacción observada en la segunda muestra de CdIn_2S_4 y la de HgIn_2S_4 , atribuimos su origen a la presencia de zonas de material mal formado (zonas no-estequiométricas de la espinela, en especial debido a posible defecto de azufre ocasionado durante la preparación de las muestras). La distribución observada para las mencionadas interacciones se debe a que éstas son suma de distintos GCE, con parámetros hiperfinos diferentes centrados alrededor de un cierto valor (los valores obtenidos son un promedio de éstos).

En el caso de los resultados obtenidos para el MgIn_2S_4 , la distribución de GCE observada se corresponde con una espinela desordenada en la que el In se encuentra ubicado en sitios con diferentes entornos.

Evolución de los parámetros hiperfinos con la temperatura

El comportamiento constante del parámetro de asimetría η en el rango de temperaturas de medida indica que la estructura cristalina no experimenta deformaciones en el mismo, manteniendo la estructura descrita anteriormente. En este rango de temperaturas no se observan fenómenos de inversión ni de desorden en las espinelas normales. El aumento

de la frecuencia cuadrupolar con la temperatura, es más difícil de interpretar y debe estar asociado a una variación en la distribución electrónica en el sitio de la sonda con la temperatura. Sin embargo, se requieren más experimentos y estudios teóricos para clarificar esta cuestión.

Conclusiones

Hemos demostrado que la técnica CAP es sumamente apta para el estudio de este tipo de compuestos, lográndose en todos los casos determinar el tipo de espinela.

Referencias

- 1 - A.F. Pasquevich, A.M. Rodriguez, P.R.J. Silva y H. Saitovich, a ser publicado.
- 2 - H. Frauenfelder y R.M. Steffen, "Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy", editado por K. Siegbahn, vol 2, (North Holland, Amsterdam 1968), p977.
- 3 - N.N. Greenwood, "Cristales Iónicos, defectos reticulares y no-estequiometría", Edit. Alhambra, 1968.
- 4 - Luis Mendoza Zelis, "Estudio de los compuestos pirovanadato y pirofosfato de hafnio por correcciones angulares perturbadas", Tesis Doctoral, Departamento de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP.(1977).

TABLA 1: PARÁMETROS HIPERFINOS OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS ESPECTROS DE LA FIGURA 3.

Espinela	pobl. [%]	ω_Q [Mrad/s]	η	δ [%]
CdIn_2S_4 (M1)	100 ₃	4,85 ₂	0,17 ₂	1,2 ₄
CdIn_2S_4 (M2)	31 ₂	5,08 ₄	0,17 ₄	0 ₁
	69 ₅	5,2 ₂	1	44 ₃
HgIn_2S_4	55 ₁	5,36 ₁	0,153 ₁	0,6 ₂
	45 ₁	6,34 ₁	1	27 ₃
MgIn_2S_4	100 ₄	9,4 ₆	0,09 ₂	70 ₇