

ESTUDIO TDPAC SOBRE CeO_2 MEDIANTE LAS SONDAS ^{111}In Y ^{181}Hf

F. G. Requejo, C. P. Massolo¹, A.G. Bibiloni¹, J. Shitu, M. Rentería¹ y K. Freitag²
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de la Plata.
C.C. 67, 1900 La Plata.

Mediante la técnica TDPAC se estudian los defectos introducidos en la red de CeO_2 por tratamientos reductores. Estos defectos, vinculados a vacancias de oxígeno, revelan alta movilidad a temperatura ambiente. Los resultados son consistentes con la presencia de vacancias de oxígeno simplemente ionizadas y con intervalos entre saltos de estos electrones inferiores al nanosegundo.

I. INTRODUCCION

El dióxido de cerio por su estructura cúbica tipo fluorita admite altas concentraciones de vacancias de oxígeno, permitiendo una alta movilidad de aniones sin que la matriz pierda sus características estructurales básicas en un amplio rango de temperaturas. Presenta, así, características conductoras y propiedades químicas que le otorgan un gran interés tecnológico como compuesto cerámico (conductor electrolítico sólido a alta temperatura) y catalítico (agente oxidante en reacciones de oxidación). A temperatura ambiente y para composiciones CeO_{2-x} con $x > 10^{-2}$ presenta fases ordenadas atribuidas a la intersección entre las vacancias. Si bien existen varios modelos para la descripción de estas fases, la problemática está aún abierta y la estructura de los defectos no se conoce a fondo.

Las Correlaciones Angulares Perturbadas (TDPAC), además de proveer un estudio microscópico cuya sensibilidad no depende de la temperatura, permite el uso de sondas que por razones de carga eléctrica se espera que atraigan o repelan, según el caso, a las vacancias de oxígeno. La técnica TDPAC así como las sondas utilizadas en este trabajo, ^{181}Hf y ^{111}In , han sido extensamente descritas¹. De las medidas se obtiene ω_Q que es proporcional a V_{zz} , la componente principal del tensor gradiente de campo eléctrico en la posición del núcleo sonda y $\eta = V_{zz}/|V_{xx} - V_{yy}|$. En el caso de que diferentes porcentajes de sondas experimenten diferentes gradientes (por encontrarse en entornos diferentes) se determina f (porcentaje de sondas que observan un determinado V_{zz}) y δ (distribución alrededor de ω_Q).

Utilizando la sonda ^{181}Hf , Baudry y colaboradores² estudiaron CeO_2 estabilizando con Ca. En este caso los resultados se ven afectados por una subred catiónica defectuosa debido a los iones estabilizadores Ca^{2+} . Esto impide observar, en forma aislada el efecto de la subred aniónica.

Recientemente Su y colaboradores³ estudiaron CeO_2 utilizando la sonda ^{111}In . Encontraron, entre 77 y 573 K, una única interacción estática caracterizada por $\omega_Q = 8$ MRad y $\eta = 0$ que atribuyeron a la presencia de una vacancia de oxígeno segundo vecino. A temperaturas mayores a los 423 K observaron una interacción fluctuante en el tiempo que fue asignada al salto de estas vacancias.

En este trabajo presentamos primeros resultados que revelan la naturaleza de los defectos presentes, permiten su caracterización hiperfina, muestran su naturaleza dinámica a temperatura ambiente y confirman la interpretación dada por Baudry a sus resultados en lo que respecta a la contribución de cada subred al gradiente de campo eléctrico en CeO_2 . Finalmente mostramos evidencia de otros defectos no descriptos por Su.

II. RESULTADOS OBTENIDOS CON LA SONDA ^{181}Hf .

Preparación de la muestra:

CeO_2 en polvo, obtenido por precipitación del nitrato correspondiente en una solución acuosa, fue comprimido y sinterizado en forma de pastilla antes de introducir iones ^{181}Hf por implantación, con una energía de 155 keV en el ISKP-Bonn. La dosis de implantación fue de 1×10^{14} iones/cm² resultando en una concentración de unas 5 partes por diez mil en la zona de implantación.

Tratamientos y medidas:

En primer lugar se procuró la remoción del daño por radiación y la sustitución del Ce por la sonda $^{181}\text{Hf}^{4+}$ en la subred catiónica mediante tratamien-

¹ Investigador del CONICET

² Institut für Strahlen- und Kernphysik de la Univ. de Bonn.

tos térmicos en el aire a temperaturas crecientes. Luego de un tratamiento de 90 min a 1323 K las medidas PAC revelaron que las sondas se encontraban en un entorno cúbico, correspondiente al reemplazo substitutional del Ce por el Hf.

Estos resultados pueden verse en la Fig. 1a. Posteriormente se procuró introducir un número considerable de vacancias de oxígeno mediante tratamientos reductores a temperaturas crecientes. La presencia de dichas vacancias era mantenida por el encapsulamiento de la muestra en una presión de aire no superior a los 10^{-2} Torr.

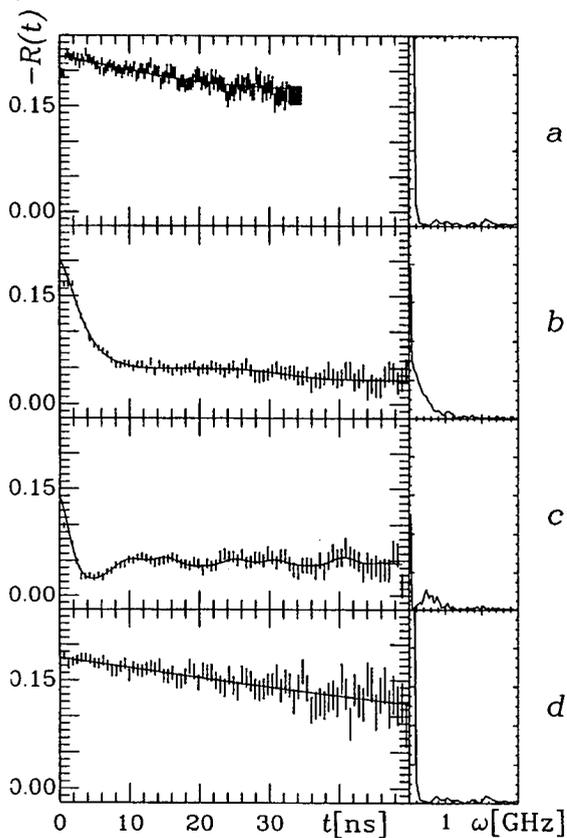


Fig 1: Espectros TDPAC de Ce O₂ obtenidos con ¹⁸¹Hf. a) Luego de evacuar la muestra durante 90 min a 123 K a una presión de aire de 10^{-2} Torr y medido a temperatura ambiente (TA). b) Luego de evacuar la muestra durante 24 hs a 1373 K con $p=10^{-2}$ Torr de aire y medido a TA. c) Idem que b) pero medido a 80 K. d) Idem que c) pero luego de un tratamiento térmico al aire a 573 K durante 1 h y medido a TA.

Luego de un tratamiento de 15 h a 1373 K bajo 10^{-2} Torr de oxígeno, el espectro presentó la forma característica que se asigna a interacciones dependientes del tiempo (Ver Fig. 1b). Esto es, el entorno de la sonda está cambiando muy rápida-

mente durante el tiempo de observación (50ns). Este cambio podría deberse a la presencia cercana (no primer vecino) de vacancias de alta movilidad.

A efectos de verificar esta hipótesis se realizaron medidas TDPAC a bajas temperaturas y luego de un tratamiento de oxigenación que debía recuperar el entorno cúbico de la sonda. La Figura 1d muestra el resultado obtenido. Allí puede verse como se recupera el entorno cúbico confirmando la naturaleza de los defectos estudiados. La figura 1c, espectro TDPAC a 77K, muestra una interacción estática característica del defecto en reposo. La alta movilidad de estos defectos a temperatura ambiente sería así la responsable del rápido cambio del entorno de dicha sonda.

Un ajuste por cuadrados mínimos, de la función de perturbación apropiada, al resultado experimental de la Figura 1c, reveló que el 79% de las sondas experimentaban una interacción caracterizada por $\omega_Q = 56$ MRad y $\eta = 0,7$ con una distribución $\delta = 25\%$, mientras que el restante 13% experimentaba una $\omega_Q = 66$ MRad con $\eta = 0,35$ y $\delta = 0\%$.

Aquí $f_o = 8\%$ indicaría que existe un remanente de iones Hf en un entorno sin vacancias.

El espectro de la Figura 1b, está caracterizado por un factor de relajación $\lambda = 0,07$ ns⁻¹. En la aproximación de Abragam y Pound⁴, este valor conduciría a un tiempo entre saltos de 0,25 ns. Nosotros hemos estimado la concentración de vacancias en $c > 6 \times 10^{-2}$. Para estas concentraciones, de acuerdo a los resultados de Tuller y Nowick⁵, las vacancias de oxígeno estarían simplemente ionizadas y la conducción eléctrica se realizaría por el salto de electrones, correspondiéndole una barrera de 0,4 eV. Un cálculo simple de la frecuencia de saltos, a temperatura ambiente, con $E = 0.4$ eV, conduce a un tiempo entre saltos de 0,5 ns a temperatura ambiente, en excelente acuerdo con nuestro resultado.

III. RESULTADOS UTILIZANDO LA SONDA ¹¹¹In

Preparación de la muestra:

CeO₂ en polvo dopado con ¹¹¹In fue obtenido por coprecipitación y posterior calcinación de nitratos de In y Ce en cantidades tales que permiten obtener CeO₂ con algunos ppm de In sustituyendo al Ce.

Tratamientos y medidas:

La Fig.2 muestra los espectros PAC obtenidos a temperatura ambiente luego de tratamientos reduc-

tores en una atmósfera con 10^{-2} Torr de aire, a 773, 1073, y 1373 K, todos de 30 minutos. Los resultados del ajuste muestran la presencia de una interacción caracterizada por $\omega_Q = 8$ MRad y $\eta = 0$, cuya intensidad es del 25% luego del primer tratamiento y es netamente dominante (75%) después del segundo. Luego del tratamiento a 1373 K se reduce al 15%. Junto con esta frecuencia ya observada por Su y atribuida a vacancias de oxígeno segundo vecino, coexisten otras interacciones cuya interpretación es aún materia de estudio.

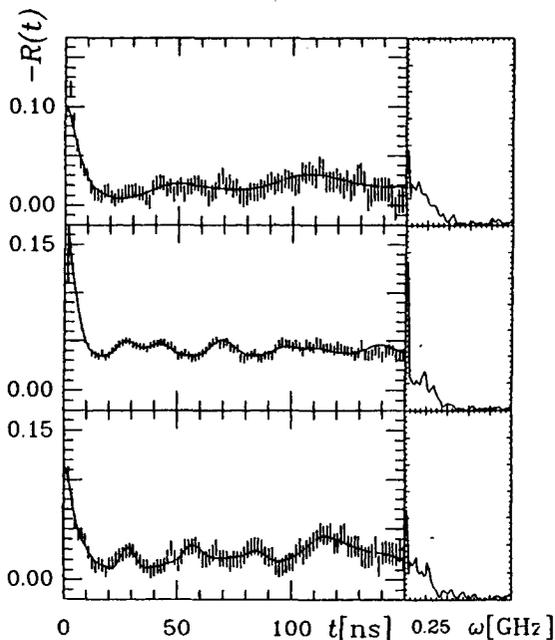


Fig. 2 Espectros TDPAC de CeO_2 obtenidos con ^{111}In a TA luego de tratamientos de 30 min con una presión de 10^{-2} Torr a la temperatura de : a) 773 K, b) 1073 K y c) 1373 K.

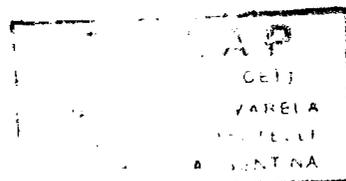
IV. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos con la sonda $^{181}\text{Hf}^{+4}$ que decae a $^{181}\text{Ta}^{+5}$ y que por lo tanto no es un centro de atracción para las vacancias de oxígeno, revelan, a temperaturas por encima de los 300 K, que éstas estarían simplemente ionizadas y que el salto de los electrones se produce en intervalos inferiores al nanosegundo. Cuando este movimiento es congelado por efectos de las bajas temperaturas se obtiene una interacción que, teniendo en cuenta los factores de proporcionalidad entre ω_Q y V_{zz} para las sondas ^{181}Hf y ^{111}In , concuerda con la obtenido con la sonda In atribuida a vacancias de oxígeno.

Finalmente, si descontáramos al resultado de Baudry ($\omega_Q = 100$ MRad) 56 MRad (contribución de la subred aniónica determinada en este trabajo) quedarían los aproximadamente 50 MRad que el atribuye a la subred catiónica.

b REFERENCIAS

- 1- R. M. Steffen y H. Frauenfelder, *Perturbed Angular Correlations*, ed. E. Karlsson, E. Matthias y K. Siegbahn (North Holland, Amsterdam, 1964).
- 2- A. Baudry, P. Boyer y A. L. de Oliveira, *J. Phys. Chem. Solidis*, 43, 871 (1982).
- 3- H. Su, R. Wang, H. Fuchs y J. A. Gardner, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 3215 (1990).
- 4- A. Abragam y R. V. Pound, *Phys. Rev.* 92, 943 (1953).
- 5- H. L. Tuller y A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 209 (1978).



Recibido 05/06/96