

# Interacciones hiperfinas en impurezas $^{181}\text{Ta}$ en $\text{B-Gd}_2\text{O}_3$

## dopado por implantación iónica.

M. Rentería<sup>\*1</sup>, L.A. Errico<sup>2</sup>, A.G. Bibiloni<sup>1</sup>

Departamento de Física e Instituto de Física La Plata (IFLP, CONICET),  
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata  
CC N° 67, 1900 La Plata, Argentina

K.Freitag

Institut für Strahlen-und Kernphysik, Universität Bonn, Nussallee 14-16, D-53115, Bonn, Alemania

e-mail: [renteria@venus.fisica.unlp.edu.ar](mailto:renteria@venus.fisica.unlp.edu.ar)

Presentamos resultados de la interacción cuadrupolar eléctrica en impurezas  $^{181}\text{Ta}$  localizadas en los tres sitios catiónicos de la estructura monoclinica del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  obtenidos con la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas. La aplicación de la correlación empírica para gradientes de campo eléctrico en sitios de impureza Cd/Ta hallada en óxidos binarios permitió establecer la correspondencia entre las interacciones observadas y cada sitio, e identificar el único sitio poblado por la sonda  $^{111}\text{Cd}$  en experimentos realizados previamente por implantación de  $^{111}\text{In}$ . Se discute la ocupación preferencial de sitios por las sondas Ta y Cd en términos de la química de coordinación de las mismas, así como la dependencia con la temperatura de las interacciones hiperfinas encontradas.

We report Perturbed-Angular-Correlation results of the electric-nuclear quadrupole interactions at  $^{181}\text{Ta}$  impurities located at the three nonequivalent cationic sites of the monoclinic structure of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . The application of the electric-field-gradient empirical correlation found in binary oxides for Cd/Ta impurities allowed us to correlate these interactions with each site and to identify the single Gd site populated in  $^{111}\text{In}$ -implanted B-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> experiments. The preferential site occupation of Cd and Ta in B-Gadolinia is discussed in terms of the coordination chemistry of the probe atoms. The temperature dependence of the observed hyperfine interactions is also discussed.

### Introducción

Luego de los experimentos pioneros sobre oxidación interna de impurezas In diluidas en  $\text{Ag}^1$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>2</sup> realizados por nuestro grupo, la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) ha sido ampliamente empleada para la caracterización hiperfina del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) en sitios de impurezas  $^{111}\text{Cd}/^{181}\text{Ta}$  en óxidos binarios. En particular, se han realizado diferentes estudios sistemáticos y comparativos del GCE en función de la geometría de coordinación del catión y de la distancia catión-oxígeno<sup>3, 4</sup>, de las características electrónicas del semiconductor<sup>5, 6</sup> y de la configuración electrónica de la sonda<sup>7</sup> con el fin de extraer información acerca de las contribuciones no iónicas al GCE. En este sentido, reportamos recientemente<sup>8</sup> que la correlación empírica entre las contribuciones local (o de valencia) e iónica al GCE hallada inicialmente para  $^{111}\text{Cd}$ <sup>3</sup> depende de la configuración electrónica de la sonda CAP, proponiendo la siguiente factorización para el GCE en sesquióxidos con la estructura bixbita:

$$V_{zz}^{Exp} = V_{zz}^{Local} + V_{zz}^{Iónico} = (1 - \mu'_{NN})^{\text{sitio } i, \text{sonda } i} V_{zz}^{Iónico} \\ = (1 - \mu'_{NN})^{\text{sitio } i, \text{sonda } i} (1 - \gamma_{\infty})^{\text{sonda } i} V_{zz}^{red}(\text{sitio } i). \quad (1)$$

Respecto del estudio de otras fases de sesquióxidos de tierras raras, Lupascu et al. reportaron en 1994<sup>9</sup> los primeros experimentos CAP por implantación de  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  en Sm, Gd y Eu en su modificación de alta temperatura (estructura monoclinica, fase B). Si bien esta fase presenta tres sitios catiónicos no equivalentes, los autores solo observaron un GCE en cada óxido. A fin de extender nuestro estudio a esta estructura e incorporar tres geometrías de coordinación a la sistemática con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ , iniciamos en 1998 una serie de experimentos CAP en estos sesquióxidos por implantación de  $^{181}\text{Hf} \rightarrow (^{181}\text{Ta})^{10}$ . Completando el estudio de este grupo de óxidos binarios, presentamos en este trabajo resultados CAP de la interacción cuadrupolar eléctrica en impurezas  $^{181}\text{Ta}$  localizadas en los tres sitios catiónicos de la estructura monoclinica del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

\* Autor a quien dirigir la correspondencia

<sup>1</sup> Investigador del CONICET, Argentina

<sup>2</sup> Becario del CONICET, Argentina.

### Estructuras cristalinas del Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El sesquióxido de gadolinio cristaliza esencialmente en dos fases cristalinas. A temperaturas menores que  $T_c=1523$  K, la estructura cúbica es la estable. A  $T > T_c$ , ésta se transforma irreversiblemente a la fase monoclinica B. Esta modificación de alta temperatura (clase C2/m) presenta tres sitios catiónicos no equivalentes, todos con coordinación 7, "Gd1", "Gd2", "Gd3", igualmente abundantes en la estructura (Figura 1). En el caso de los sitios Gd1 y Gd2, seis de los oxígenos forman un prisma trigonal, con el séptimo oxígeno más alejado. En el sitio Gd3, el séptimo oxígeno se encuentra aún más alejado (3,09 Å, comparado con una media de 2,38 Å de los otros seis), de modo que el resto puede ser visto como un octaedro<sup>11</sup>.

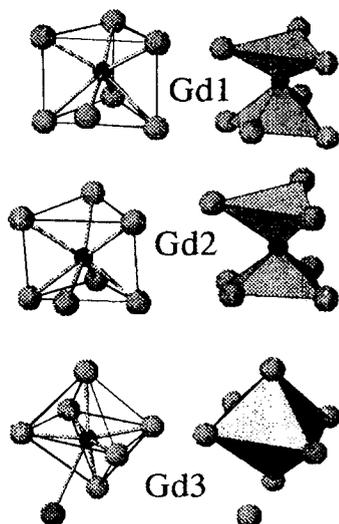


Figura 1: Esquema de esferas y barras (izquierda) y poliedros (derecha) mostrando las geometrías de coordinación del Gd (esferas negras) con los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) en B-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Preparación de las muestras y medidas

Polvo de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, 99,99% de pureza) fue tratado al aire durante 5 horas a 1773 K. Estudios de Difracción de Rayos X confirmaron la total transformación de la muestra a B-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El polvo fue entonces prensado en forma de pastilla e implantado con iones <sup>181</sup>Hf<sup>+</sup> ( $\beta \rightarrow$  <sup>181</sup>Ta) en el acelerador del ISKP (Bonn) a una energía de 160 keV y una dosis de  $5 \times 10^{12}$  iones/cm<sup>2</sup>. Los experimentos CAP se realizaron sobre la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  de 133-482 keV del <sup>181</sup>Ta con un equipo convencional de 4 detectores de BaF<sub>2</sub>, con electrónica rápida-rápida y una resolución temporal de 0,8 ns. Las medidas se realizaron al aire a temperaturas crecientes y decrecientes en el rango 300-1373 K, luego de un tratamiento de 2 horas a 1273 K para remover daños por radiación. Una descripción de la técnica CAP puede encontrarse en la Ref. 12 junto con una revisión de sus aplicaciones.

Esta técnica posibilita la determinación del GCE en sitios precisos de la red cristalina, que queda completamente caracterizado por la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  (proporcional a  $V_{ZZ}$ ) y por el parámetro de asimetría  $\eta = (V_{YY} - V_{XX}) / V_{ZZ}$  ( $|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$ ) siendo V el potencial eléctrico.

### Resultados

En la Fig. 2 presentamos espectros CAP (relación de asimetría R(t)) de <sup>181</sup>Ta en B-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus correspondientes espectros Fourier para algunas de las temperaturas de medida. En todo el rango de temperatura estudiado, los espectros R(t) presentan una evolución suave, continua y reversible con la temperatura, mientras que en los espectros Fourier se observa que las interacciones están bien definidas (distribuciones menores que 3%). Para reproducir los resultados experimentales se ajustaron tres interacciones monocromáticas "IH1", "IH2", "IH3". Los parámetros hiperfinos que caracterizan a estas interacciones a 300 K se muestran en la Tabla 1. La evolución de los mismos con la temperatura se muestra en la Fig. 3.

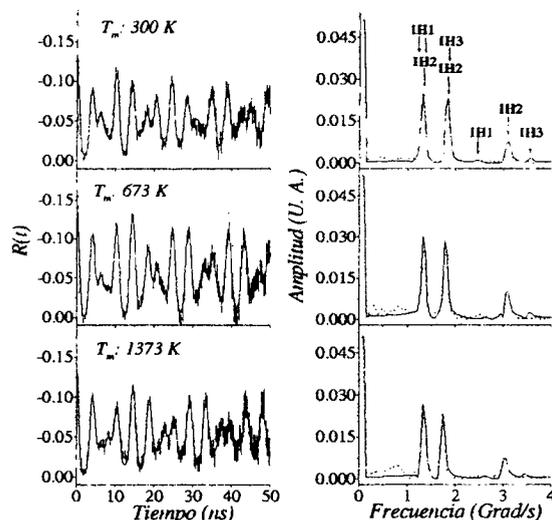


Figura 2: Espectros CAP (izquierda) y Fourier (derecha) de <sup>181</sup>Ta en B-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las temperaturas de medida indicadas. Las frecuencias de interacción  $\omega_i$  de todas las interacciones ajustadas se muestran en uno de los espectros Fourier. Las líneas sólidas corresponden a ajustes por cuadrados mínimos de funciones de perturbación estáticas<sup>12</sup> a los datos experimentales.

### Discusión

Hemos asignado las interacciones hiperfinas IH1, IH2 e IH3 a sondas <sup>181</sup>Ta localizadas en los sitios catiónicos Gd1, Gd2 y Gd3 de la estructura, basados en que las interacciones están bien definidas, existen en todo el rango de temperaturas y son muy similares a las halladas en B-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>10</sup> y B-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>13</sup>.

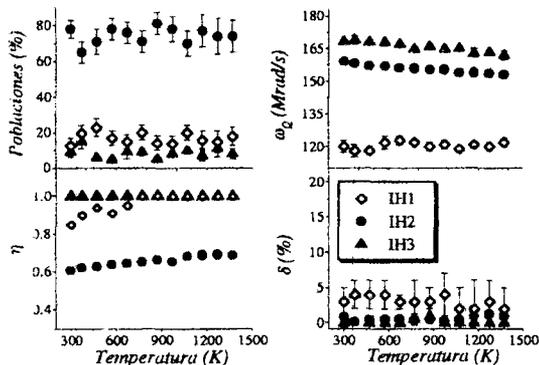


Figura 3: Evolución con la temperatura de los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$ ,  $\eta$ ,  $\delta$  y de las poblaciones para cada una de las interacciones ajustadas.

Para el caso de la sonda  $^{181}\text{Ta}$  la comparación de los valores de  $\eta$  con predicciones del modelo de cargas puntuales (MCP) no es de utilidad para asignar sitios, ya que este modelo frecuentemente falla para el caso de esta sonda CAP<sup>14</sup>. Basados en los valores de  $\omega_Q$  de las interacciones IH2 e IH3, descartamos que éstas correspondan a sondas localizadas en el sitio Gd1, ya que MCP predice que este sitio posee el menor GCE (ver Tabla 1). Por lo tanto, atribuimos la interacción IH1 a sondas  $^{181}\text{Ta}$  localizadas en el sitio catiónico Gd1. Por otro lado, IH2 es la interacción que presenta la mayor intensidad relativa e IH3 la menor. Por lo tanto, la sonda  $^{181}\text{Ta}$  ocupa preferencialmente un sitio. Este hecho fue reportado por primera vez para la sonda  $^{181}\text{Ta}$  en bixbitas<sup>7,14</sup>, dependiendo de la ocupación preferencial del radio iónico relativo de la sonda, del "espacio" en los sitios catiónicos y de las diferencias en la coordinación catión-oxígeno con respecto a la del Hf en su óxido,  $m\text{-HfO}_2$ . En el caso de la fase B, el sitio Gd2 presenta una coordinación muy similar a la del  $m\text{-HfO}_2$ , mientras que el sitio Gd3 posee coordinación y distancias Gd-O similares a la del In en su óxido,  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ver Figura 1). En base a esto, es de esperar que la sonda ( $^{181}\text{Hf} \rightarrow$ ) $^{181}\text{Ta}$  ocupe preferencialmente el sitio Gd2. Por lo tanto, basados en la química de coordinación de los átomos-sonda, asignamos tentativamente IH2 e IH3 a sitios Gd2 y Gd3, respectivamente. A fin de corroborar esta asignación de sitios, aplicamos la correlación empírica para la sonda  $^{181}\text{Ta}$  a esta estructura (Figura 4). Los puntos correspondientes a los sitios Gd1, Gd2 y Gd3 fueron calculados asumiendo que IH1, 2 y 3 corresponden a sondas localizadas en los sitios catiónicos Gd1, Gd2 y Gd3 (círculos llenos en la Figura 4) y que IH2 e IH3 corresponden a los sitios Gd3 y Gd2 (círculos vacíos en la Figura 4) respectivamente. La primera suposición es la que conduce a un mejor acuerdo con la sistemática, similarmente a lo reportado en la Ref. 10. Finalmente, en la Tabla 1 se muestra la comparación entre las frecuencias cuadrupolares experimentales y las predichas por el MCP y por la correlación empírica a partir de esta asignación de sitios.

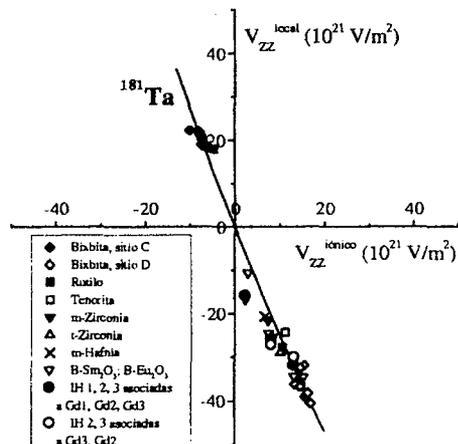


Figura 4: Correlación empírica para  $^{181}\text{Ta}$  en óxidos binarios. La línea continua es un ajuste polinómico a los datos.

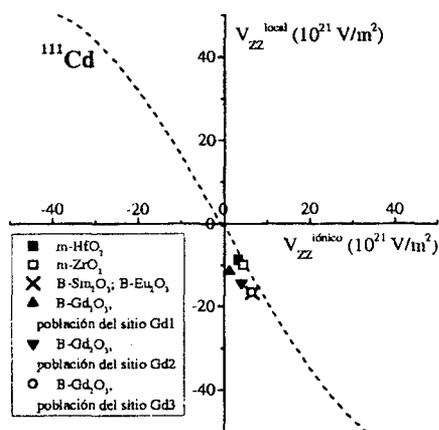


Figura 5: Correlación empírica para  $^{111}\text{Cd}$  en óxidos binarios. La línea punteada es un ajuste polinómico a los datos experimentales<sup>3</sup> (no mostrados por simplicidad).

El mismo análisis puede repetirse para identificar la única interacción observada en experimentos realizados con la sonda  $^{111}\text{Cd}$ . Dado que el sitio Gd3 presenta una geometría de coordinación y distancias Gd-O similares a la del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , es de esperar que la sonda ( $^{111}\text{In} \rightarrow$ ) $^{111}\text{Cd}$  ocupe este sitio. La Figura 5 muestra que la población del sitio Gd3 conduce al mejor acuerdo con la correlación empírica para  $^{111}\text{Cd}$ , en concordancia con la asignación realizada por el grupo de Göttingen<sup>9</sup>. La Tabla 2 muestra el excelente acuerdo obtenido a partir de la correlación empírica usando en la Ec.(1) el  $\mu$  correspondiente al  $\text{ZrO}_2(^{111}\text{Cd})$ <sup>15</sup>, que presenta una coordinación similar a la del sitio Gd3.

A fin de estimar la influencia de cambios estructurales en la dependencia con la temperatura de las interacciones cuadrupolares ajustadas, realizamos cálculos de cargas puntuales de  $V_{ZZ}^{\text{Red}}$  asumiendo una dilatación lineal isótropa a lo largo de los tres ejes cristalinos<sup>16</sup>. Estos cálculos predicen un decrecimiento

lineal de  $\omega_Q$  del orden del 3,5% para los tres sitios catiónicos en el rango de temperaturas 300–1400 K, en buen acuerdo con los resultados experimentales (3,7% y 3,8%, para las interacciones IH2 e IH3 respectivamente, mientras que IH1 se mantiene aproximadamente constante). Bajo la suposición de una dilatación isotrópica,  $\eta$  no cambia. Por lo tanto, podemos atribuir la dependencia con la temperatura esencialmente a cambios estructurales, descartando la presencia de efectos electrónicos, tal como los observados en  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  <sup>6</sup>.

### Conclusiones

Reportamos la caracterización por CAP de la interacción cuadrupolar eléctrica de impurezas  $^{181}\text{Ta}$  sustitucionales en los tres sitios catiónicos de la fase monoclinica (alta temperatura) del  $\text{B-Gd}_2\text{O}_3$  en el rango de temperatura 300-1373 K. La aplicación de las correlaciones empíricas para las sondas Cd/Ta nos ha permitido asignar cada una de las interacciones hiperfinas observadas con los sitios catiónicos no equivalentes de la estructura, e identificar el único sitio poblado en experimentos CAP realizados con la sonda  $^{111}\text{Cd}$ . Cálculos *ab initio* del GCE en sitios de impureza en este grupo de óxidos binarios serán de gran utilidad para confirmar las hipótesis empleadas y comprender el origen del GCE en este sistema.

Este trabajo fue parcialmente financiado por Fundación Antorchas, ANPCyT (PICT98 03-03727), Argentina y TWAS, Italia (RGA 97-057). Agradecemos al Dr. E. Aglietti (CETMIC) y a los Lic. N. Firpo y R. Martino (CINDECA) el tratamiento de calcinación y las medidas de DRX, respectivamente. Se agradece al Ing. J. Runco por el desarrollo y mantenimiento electrónico del equipo CAP.

### Referencias

- 1-A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, F.H. Sánchez, and A. López García, Phys. Lett. **A82**, 34 (1981).
- 2 J. Desimoni, A.G. Bibiloni, L.A. Mendoza-Zélis, A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez, and A. López-García, Phys. Rev. **B28**, 5739 (1983).
- 3- M. Rentería, C.P. Massolo, and A.G. Bibiloni, Mod. Phys. Lett. **B6**, 1819 (1992); R. Weht, G. Fabricius, M. Weissmann, M. Rentería, C.P. Massolo, and A.G. Bibiloni, Phys. Rev. **B 49**, 14939 (1994).
- 4- D. Wiarda, M. Uhrmacher, A. Bartos, and K.P. Lieb, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 4111 (1992).
- 5- S. Habenicht, D. Lupascu, M. Uhrmacher, L. Ziegeler, K.P. Lieb, and ISOLDE collaboration., Z. Phys. **B 101**, 187 (1996).
- 6- L.A. Errico, M. Rentería, A.G. Bibiloni, and F.G. Requejo, Hyp. Int. **120/121**, 457 (1999).
- 7- M. Rentería, A.G. Bibiloni, F.G. Requejo, A.F. Pasquevich, J. Shitu, L.A. Errico, and K. Freitag, Mod. Phys. Lett. **B12**, 819 (1999).
- 8- M. Rentería, K. Freitag, and L.A. Errico, Hyp. Int. **120/121**, 449, (1999).
- 9- D. Lupascu, M. Uhrmacher, and K.P. Lieb, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 10445 (1994).
- 10- M. Rentería, L.A. Errico, A.G. Bibiloni, K. Freitag, and F.G. Requejo, Z. Naturforsch. **55a**, 155 (2000).
- 11- W.A. Bartow, and J.D. Cashion, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 897 (1979).
- 12- A. Lurf, and T. Butz, Hyp. Int. **36**, 275 (1987).
- 13- M. Rentería, L.A. Errico, A.G. Bibiloni, K. Freitag, and F.G. Requejo. Contribución a la 84° RNF AFA, 1999.
- 14- M. Rentería, F.G. Requejo, A.G. Bibiloni, A.F. Pasquevich, J. Shitu, and K. Freitag, Phys. Rev. **B55**, 14200 (1997).
- 15- J. Luthin, K.P. Lieb, N. Neubauer, and M. Uhrmacher, Phys. Rev. **B57**, 15272 (1998).
- 16- P.T. Sawbridge, and N. A. Waterman, J. Mater. Sci. **3**, 15 (1968).

Tabla 1: Parámetros de las interacciones hiperfinas ajustadas correspondientes a medidas realizadas a 300K. Los resultados son comparados con predicciones del modelo de cargas puntuales (MCP) y de la correlación empírica para  $^{181}\text{Ta}$ . Los resultados experimentales presentan indeterminación en el signo de  $\omega_Q$  debido a las características de la técnica CAP

Resultados CAP						Cálculos			
Sonda: $^{181}\text{Ta}$ $T_m: 300\text{ K}$	IH	Población (%)	$ \omega_Q $ (Mrad/s)	$\eta$	$\delta$ (%)	Sitio catiónico	$\omega_Q$ Correlación (Mrad/s)	$\omega_Q$ íónico, MCP (Mrad/s)	$\eta$ MCP
	1	13 <sub>1</sub>	120 <sub>3</sub>	0,85 <sub>1</sub>	0,0 <sub>6</sub>	Gd1	-38	+20,96	0,54
	2	78 <sub>5</sub>	159,2 <sub>3</sub>	0,610 <sub>5</sub>	0,9 <sub>2</sub>	Gd2	-128	+73,0	0,49
	3	9 <sub>2</sub>	168,3 <sub>8</sub>	1,0	3 <sub>2</sub>	Gd3	-178	+117,53	0,90

Tabla 2: Comparación entre los parámetros hiperfinos que caracterizan a la única interacción hallada en  $\text{B-Gd}_2\text{O}_3(^{111}\text{Cd})$  con predicciones del MCP y de la correlación empírica para cada uno de los tres sitios catiónicos de la estructura.

Resultados CAP					Cálculos			
Sonda: $^{111}\text{Cd}$ $T_m: 300\text{ K}$	IH	Población (%)	$ \omega_Q $ (Mrad/s)	$\eta$	Sitio catiónico	$\omega_Q$ Correlación (Mrad/s)	$\omega_Q$ íónico, MCP (Mrad/s)	$\eta$ MCP
	1	-	-	-	Gd1	-5,55	+3,58	0,54
	2	-	-	-	Gd2	-19,30	+12,45	0,49
	3	100	32,80 <sub>8</sub>	1,0	Gd3	-31,08	+20,05	0,90