

# Estudio CAP de las perovskitas $\text{EuScO}_3$ y $\text{GdFeO}_3$ .

S.M. Van Eek\* y A.F. Pasquevich#

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas - UNLP.  
CC 67 - 1900 - La Plata - Argentina.  
e-mail: pasquevi@venus.fisica.unlp.edu.ar

Se presentan resultados experimentales preliminares sobre las perovskitas  $\text{EuScO}_3$  y  $\text{GdFeO}_3$ . Este es el punto de partida de una investigación sistemática acerca de los gradientes de campo eléctrico (gce) existentes en sitios de impurezas  $^{111}\text{In}$  y  $^{181}\text{Hf}$  en óxidos ternarios de composición  $\text{ABO}_3$  obtenidos a partir de la combinación de bixbitas  $\text{A}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Las medidas se realizan mediante la técnica experimental Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP). Se describe la preparación de las muestras. Se discuten las interacciones medidas con CAP en ambas perovskitas y los sitios donde se ubica la sonda  $^{111}\text{In}$  preferencialmente, comparando con cálculos de gce realizados mediante el modelo de cargas puntuales. También se discute el comportamiento de los gce en función de la temperatura.

Experimental preliminary results on the perovskites  $\text{EuScO}_3$  and  $\text{GdFeO}_3$  are presented. This is the starting point of a systematic investigation on the electric field gradients (efg) existing at impurity sites  $^{111}\text{In}$  and  $^{181}\text{Hf}$  in ternary oxides of  $\text{ABO}_3$  composition obtained from the combination of the bixbites  $\text{A}_2\text{O}_3$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ . The measurements were done using the Perturbed Angular Correlations (PAC) technique.

The preparation of the samples is described. The interaction measured with PAC in both perovskites and the sites which the  $^{111}\text{In}$  probe preferentially occupies are discussed comparing the experimental results with calculations of efg using the point charge model. Also the dependence of the efg on temperature is discussed.

## I. INTRODUCCIÓN

En años anteriores se han estudiado sistemáticamente los gradientes de campo eléctrico (gce) en óxidos binarios con la estructura de la bixbita ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , etc.), utilizando correlaciones angulares

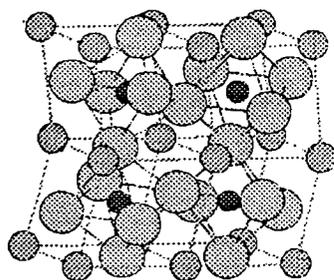


Figura 1. Estructura de la perovskita. Las esferas más grandes representan átomos de O. Las más pequeñas oscuras representan al Sc o Fe y las claras al Eu o Gd.

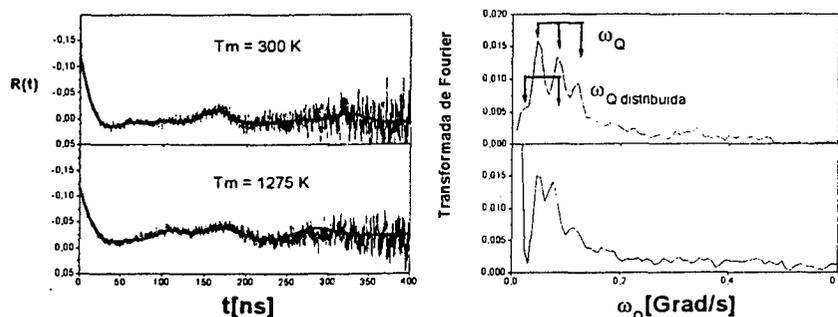


Figura 2. Se muestran espectros de CAP utilizando la sonda  $^{111}\text{In}$  en la perovskita  $\text{EuScO}_3$ . Al lado se muestran las transformadas de Fourier

perturbadas (CAP), encontrándose interesantes aspectos vinculados con la ubicación de las impurezas  $^{111}\text{In}$  ó  $^{181}\text{Hf}$  en los sitios C y D que ocupan los átomos metálicos en las bixbitas [1] y con la dependencia con la temperatura del gce observado por ambas impurezas [2]-[4]. El interés del presente trabajo es realizar una investigación análoga en una combinación de los óxidos anteriormente estudiados que resulta en una estructura cristalina distinta. Esta estructura se muestra en la figura 1. A diferencia de las bixbitas aquí hay un sitio para cada tipo de átomo metálico. En este trabajo solo se presentan resultados obtenidos con la sonda  $^{111}\text{In}$ .

## II. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se disolvieron cantidades equimolares de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , ambos en forma de polvo, en ácido nítrico caliente. A la solución se le agregó  $^{111}\text{InCl}_3$  para incorporar los átomos radiactivos que la técnica CAP requiere. La mezcla se secó sobre estufa y el polvo obtenido se calcinó durante 17hs a  $1100^\circ\text{C}$ . Los difractogramas de rayos X de polvos mostraron que se había formado la perovskita  $\text{ScEuO}_3$ . De manera similar para la preparación de  $\text{GdFeO}_3$  se disolvió  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  en polvo y Fe en granallas en ácido nítrico caliente. Agregando a la solución el compuesto radiactivo, el polvo se calcinó durante 1h a  $900^\circ\text{C}$ , se pastilló y se colocó en el horno en tubo

\* becario UNLP

# investigador CICPBA

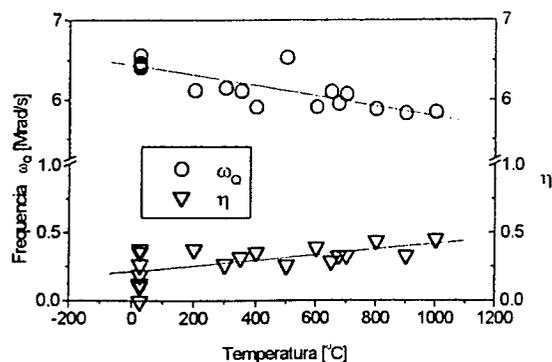


Figura 3. Se muestran para  $\text{EuScO}_3$  las frecuencias de interacciones cuadrupolares eléctricas con círculos y el valor del parámetro de asimetría ( $\eta$ ) con triángulos obtenidos en función de la temperatura.

Tabla 1 [ $^{111}\text{In}$ ] $\text{EuScO}_3$  parámetros CAP a temperatura ambiente. Se detallan las poblaciones de ambos sitios [%], las frecuencias de interacción cuadrupolar [ $\omega_Q$ ], el gce [ $V_{zz}$ ], el parámetro de asimetría [ $\eta$ ] y la distribución porcentual [ $\delta$ ] de  $\omega_Q$ .

[%]	$\omega_Q$ [Mrad/s]	$V_{zz}$ [ $10^{20}\text{V/m}^2$ ]	$\eta$	$\delta$ [%]
75 (5)	6.61(0.32)	2.1(0.1)	1	77(8)
25(2)	6.62(0.11)	2.10(0.03)	0.34 (0.03)	9(3)

de cuarzo 1h 30' a 1200° C. Los rayos X mostraron que se formó la perovskita y que además estaba presente una pequeña cantidad de granate  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

### III. CÁLCULOS DE GCE

Los cálculos de gce se realizaron utilizando el modelo de cargas puntuales. Se supuso al ion metálico con carga +3 y al ion oxígeno con carga -2 y se utilizó como parámetro de Sternheimer  $\gamma_\infty = -29.27$  [5]. Los componentes principales del tensor gce ( $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$ ) se relacionan a los parámetros de CAP frecuencia ( $\omega_Q$ ) y parámetro de asimetría ( $\eta$ ).

Para el  $\text{GdFeO}_3$  los  $V_{zz}$  calculados para ambos sitios de los iones metálicos y sus parámetros CAP relacionados son:

Gd

$$V_{zz}=0.45 \cdot 10^{20}\text{V/m}^2, \omega_Q=1.41 \text{ Mrad/s } \eta=0.41$$

Fe

$$V_{zz}=1.03 \cdot 10^{20}\text{V/m}^2, \omega_Q=3.25 \text{ Mrad/s } \eta=0.81$$

Tabla 2. [ $^{111}\text{In}$ ] $\text{GdFeO}_3$  parámetros CAP a RT. La interacción de 44% de población se describe como la combinación de una interacción magnética  $\omega_L$  y una cuadrupolar eléctrica  $\omega_Q$ . El resto de las sondas están afectadas por la interacción cuadrupolar  $\omega_{Q1}$ .

[%]			$\delta$ [%]
44 (2)	$\omega_L = 175$ (1)	$\omega_Q = 2.6$ (0.2) Mrad/s	0 (0.01)
		$V_{zz}=(0.82 \pm 0.06)10^{20}\text{V/m}^2$	
55.8 (3)	$\omega_{Q1} = 24.4$ (0.1)	$\eta = 0.217$ (0.011)	0 (0.45)
	$V_{zz}=(7.74 \pm 0.03)10^{20}\text{V/m}^2$		

Para el  $\text{EuScO}_3$ ,

Sc

$$V_{zz}=2.60 \cdot 10^{20}\text{V/m}^2, \omega_Q=8.2 \text{ Mrad/s } \eta=0.24$$

Eu

$$V_{zz}=0.48 \cdot 10^{20}\text{V/m}^2, \omega_Q=1.5 \text{ Mrad/s } \eta=0.75$$

### IV. RESULTADOS

Típicos espectros CAP obtenidos en  $\text{EuScO}_3$  se muestran en la figura 2. se observan los R(t), que son las curvas de precesión de spin nuclear que ocurren cuando las sondas están sometidas a campos magnéticos y/o a gce extranucleares. Por cada interacción cuadrupolar eléctrica aparecen tres frecuencias que fueron marcadas con flechas en la transformada de Fourier del espectro. cada interacción cuadrupolar es caracterizada por una de estas frecuencias y el parámetro de asimetría. Si en particular el parámetro de asimetría es 1, solo aparecen dos frecuencias, como es el caso de la interacción muy distribuida que se muestra también en la figura. En la Tabla 1 se muestran los parámetros obtenidos de los ajustes. En la figura 3 se ha graficado la variación con la temperatura de la frecuencia de interacción cuadrupolar y del parámetro de asimetría para la frecuencia poco distribuida, que es la que probablemente sea la originada por  $^{111}\text{In}$  en sitios regulares de la red. La frecuencia  $\omega_Q$  decrece y  $\eta$  crece con T. Este comportamiento es opuesto al observado en bixbitas [6].

En el caso del  $\text{GdFeO}_3$ , los espectros aparecen más complejos (ver figura 4), ya que un campo magnético se combina con un gce dando lugar a la interacción de 44% de población (ver Tabla 2) marcada como  $\omega_L$  en la transformada de Fourier. Esta interacción combinada se describe como una interacción magnética  $\omega_L$  y una cuadrupolar  $\omega_Q$ . Las otras sondas presentan una interacción cuadrupolar  $\omega_{Q1}$ . A temperaturas mayores que 543 K los espectros se ajustan con interacciones  $\omega_{Q1}$ ,  $\omega_{Q2}$  y  $\omega_{Q3}$  (ver Tabla 3). Las dos primeras son decrecientes con T y la tercera crece con T aproximadamente un 10% de su valor entre 600 y 1200 K (ver figura 5), mientras que  $\eta$  se mantiene en 1. La perovskita  $\text{GdFeO}_3$  se midió también con EM utilizando la sonda  $^{57}\text{Fe}$  naturalmente presente en el Fe, se obtuvo un sextete mayoritario adjudicable a la estructura perovskita y otro de población menor al 10%, que se atribuyó al granate, también observado en el difractograma de rayos x. Los parámetros del ajuste del espectro EM se muestran en la Tabla 4.

### IV. DISCUSIÓN

En este punto se discuten los resultados para cada uno de los compuestos estudiados por separado.

$\text{EuScO}_3$

Se detectaron dos interacciones. Una de ellas muy distribuida. Esto nos conduce a que la sonda  $^{111}\text{In}$  no esta distribuida de

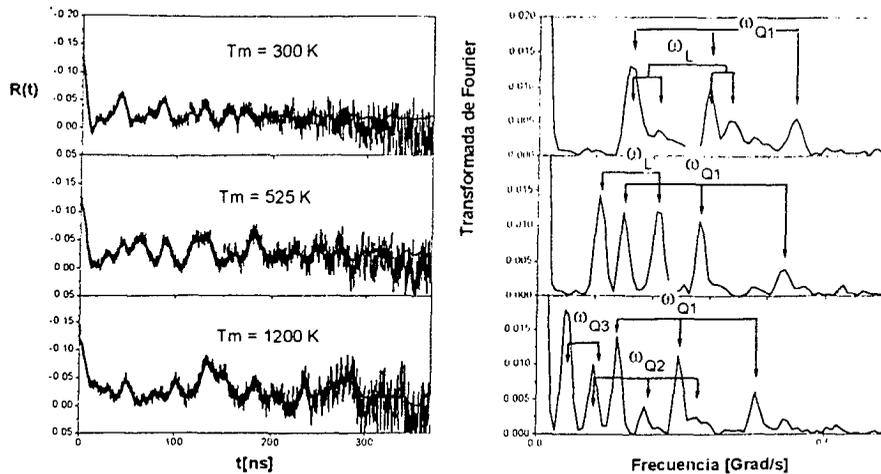


Figura 4. Espectros CAP del  $GdFeO_3$  y sus correspondientes transformadas de Fourier. Se señalan los picos correspondientes a las frecuencias que se ajustaron.  $\omega_L$  es la frecuencia correspondiente a la interacción magnética.  $\omega_{Q1}$ ,  $\omega_{Q2}$  y  $\omega_{Q3}$  corresponden a las interacciones cuadrupolares eléctricas. En particular se observa la presencia de  $\omega_{Q1}$  en todos los espectros.

Tabla 3.  $^{111}In$   $GdFeO_3$  parámetros CAP a 625 K.

	[%]	$\omega_Q$ [Mrad/s]	$V_{zz}$ [ $10^{20} V/m^2$ ]	$\eta$	$\delta$ [%]
$\omega_{Q1}$	46 (2)	22.81(0.05)	7.23(0.016)	0.155 (0.009)	0
$\omega_{Q2}$	15.5(0.8)	16.12(0.08)	5.11(0.03)	0.046 (0.096)	0
$\omega_{Q3}$	38(1)	4.04(0.03)	1.28 (0.01)	1	0.01

Tabla 4.  $GdFeO_3$  parámetros EM a temperatura ambiente.

[%]	H [kG]	IS [mm/s]	$\Delta$ [%]	G [mm/s]
92 (4)	505.1(0.2)	0.256 (0.002)	-0.09(0.002)	0.318(0.008)
8(2)	404(2)	0.097(0.03)	0.01(0.03)	0.328(0.09)

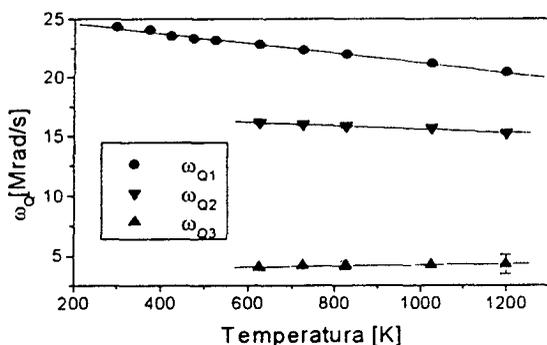


Figura 5. Se muestran las frecuencias de interacciones cuadrupolares medidas por CAP en  $GdFeO_3$  en función de la temperatura.

manera homogénea en el material y/o a que existió algún desorden en la estructura perovskita (que se podría producir por el intercambio de lugar entre un átomo Eu y Sc). Este desorden podría no ser detectado mediante difracción de rayos X.

El valor calculado del gce y del parámetro de asimetría para el sitio del Sc mediante el modelo de cargas puntuales, está en acuerdo con las medidas en el sitio de menor distribución. Entonces suponemos a este sitio como el ocupado por el 25% de las sondas. Esto se podría entender mediante razones de tamaño, para el

$^{111}In$  sería preferible ocupar sitios del átomo de similar radio iónico (Sc) antes que ocupar sitios del otro metal (Eu) (radio iónico del  $In^{+3} = 0.81 \text{ \AA}$ ,  $Eu^{+3} = 1.12 \text{ \AA}$  y  $Sc^{+3} = 0.81 \text{ \AA}$ ).

Se mencionó que el gce disminuye y  $\eta$  aumenta con la temperatura para este sitio, lo cual difiere de lo observado en las bixbitas, ya que tanto para  $Eu_2O_3$  y  $Sc_2O_3$  cuyos gce fueron medidos mediante la sonda  $^{111}In$  [6], el gce aumenta en función de la temperatura. El  $\eta$  disminuye con T para el sitio C del Eu y fluctúa alrededor de valores fijos para el sitio D y para ambos

sitios del Sc.

$GdFeO_3$

En este caso mediante EM se puede observar cierto desorden analizando el ensanchamiento de la línea EM que típicamente es de 0.2 mm/s y

aquí es de 0.32 mm/s (ver Tabla 4). Además se observa una fracción (menor al 10%) de  $Gd_3Fe_5O_{12}$  que presenta la estructura del granate.

Mediante CAP a temperatura ambiente se reconoce una interacción combinada y una interacción cuadrupolar eléctrica. A temperaturas mayores el magnetismo desaparece y los espectros se ajustaron mediante tres interacciones. A pesar de que dos interacciones no se reconocen como provenientes de sitios de la perovskita, al menos una de ellas provendría del granate, la tercera,  $\omega_{Q3}$ , cuyo  $\eta$  y  $V_{zz}$  son comparables con el valor calculado en el sitio del Fe (ver Tabla 3), puede ser adjudicada a las sondas  $^{111}In$  en tales sitios de la perovskita. En este caso la comparación de los tamaños de los iones involucrados (radio iónico de  $In^{+3} = 0.81 \text{ \AA}$ ,  $Gd = 1.02 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{+3} = 0.64 \text{ \AA}$ ) no es tan simple como en el caso anterior, pero nuevamente aparece el  $^{111}In$  sustituyendo al ion no-tierra rara. La interacción aumenta aproximadamente un 10% de su valor entre 600 y 1200 K, mientras que  $\eta$  se mantiene en 1. Coincidentemente el gce en el  $Gd_2O_3$  en función de la temperatura medido con  $^{111}In$  aumenta para ambos sitios del Gd ocupados por la sonda entre 650 y 1200 K en un poco menos del 10%.

## VI. CONCLUSIONES

Se prepararon y midieron mediante CAP las perovskitas  $EuScO_3$  y  $GdFeO_3$ . Se caracterizaron las interacciones de la sonda  $^{111}In$  y se identificaron algunas como correspondientes a la fase perovskita con la sonda ocupando los sitios del ion no-tierra rara. Se observó el comportamiento de las frecuencias resultantes de las interacciones en un rango de

temperatura entre 25 y 1000 °C y se comparó con el de las bixbitas estudiadas anteriormente. Sin embargo se deberá acumular más información para hacer la comparación deseada, principalmente la medida de las frecuencias observadas con la sonda  $^{181}\text{Hf}$  que es el próximo paso a realizar.

### Agradecimientos

Se agradece a los Doctores F.H. Sánchez y L.A. Mendoza por los espectros EM y al LANAIS de DRX.

### Referencias

- 1 - A.Bartos, K.P.Lieb, M.Uhrmacher and D.Wiarda, Acta Cryst. B48 (1992).
- 2 - A.Bartos, K.P.Lieb, A.F.Pasquevich, M.Uhrmacher and ISOLDE, Phys. Lett. A, 157, 513 (1991).
- 3 - J.Shitu, D.Wiarda, T.Wenzel, M. Uhrmacher, K.P.Lieb, S.Bedj and A.Bartos. Phys. Rev. B, 7987 (1992).
- 4 - D.Wiarda, T.Wenzel, M. Uhrmacher and K.P.Lieb, J.Phys.Chem.Solids, 53, 1199 (1990).
- 5 - F.D.Feiock y W.R.Johnson, Phys. Rev. 39, 187 (1969).
- 6 - J.Shitu, Tesis doctoral, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1995).