



La temperatura de transición en $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$

R. E. ALONSO, C. HOROWITZ, A. LÓPEZ-GARCÍA

Dpto. de Física, Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calles 115 y 49, 1900 La Plata, ARGENTINA

En este trabajo se presenta las temperaturas de transición T_C a la estructura cúbica, en la familia de compuestos $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$ donde x es igual a 0.12, 0.25, 0.50, 0.75 y 0.88, determinadas por medidas de la Correlación Angular Perturbada y usando al tantalio como sonda. El interés es estudiar como la sustitución de estroncio por bario modifica dicha temperatura. El BaHfO_3 es cúbico a temperatura ambiente. En cambio, el SrHfO_3 presenta una transición estructural de tetragonal a cúbica cuando $T_{C1} \approx 1400$ K. Por debajo de esta temperatura y hasta $T_{C2} \approx 1000$ K los octaedros de oxígeno están rotados uno con respecto al consecutivo, en un ángulo ϕ alrededor del eje z de la red tetragonal que disminuye a cero a medida que $T \rightarrow T_{C2}$. Esta rotación está relacionada con la interacción del estroncio con el oxígeno, ya que el radio iónico del catión r_{Sr} (≈ 1.13 Å) permite un mayor acercamiento entre ambos que el bario al oxígeno, pues r_{Ba} (≈ 1.35 Å). Entonces, en los compuestos $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$ se espera que haya una competencia entre la interacción Ba-O, separados por 2.9502 Å y la interacción Sr-O separados por una distancia menor, 2.9089 Å en las fases cúbicas de los respectivos compuestos puros.

Palabras clave: Perovskitas, Transiciones de Fase, Interacciones Hiperfinas, Defectos.

The transition temperature to the cubic phase in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$.

In this contribution the transition temperature T_C to the cubic phase in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$ compounds with $x = 0.12, 0.25, 0.50, 0.75$ and 0.88 is presented. These temperatures were deduced from the measurements of the perturbed angular correlation on tantalum probes. The purpose of this work is to study how the Sr substitution by Ba affect this temperature. The oxides BaHfO_3 and SrHfO_3 have at RT cubic and orthorhombic structures, respectively. The Sr-compound transform from tetragonal to cubic at $T_{C1} \approx 1400$. From $T_{C2} \approx 1000$ K and up to T_{C1} the oxygen octahedra are tilted and the tilt angle decreases steadily as T approaches T_{C1} . This rotation is originated by the interaction of strontium with oxygen because the Sr ionic radius ($r_{\text{Sr}} \approx 1.13$ Å) allows to be closer than Ba ($r_{\text{Ba}} \approx 1.35$ Å). Then in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$ compounds a competition between the Ba-O interaction, 2.9502 Å apart and Sr-O interaction at a distance of 2.9098 Å in their respective pure compounds, is established.

Key words: Perovskites, Phase transitions, Hyperfine Interactions, Defects.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales llamados perovskitas que tienen un composición química AMO_3 , comprenden a un número apreciable de compuestos. Estos óxidos tienen una diversidad de propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas que son de importancia estudiar tanto desde el punto de vista básico como aplicado. La estructura de estos compuestos es cúbica o cúbica distorsionada, donde los cationes A ocupan los vértices del cubo, los oxígenos están en el centro de las caras y el metal M en el centro del cuerpo. Los octaedros MO_6 forman una subred y los cationes A otra, interpenetradas entre sí. Desde el punto de vista de la estructura electrónica, hay dos tipos de interacción, una entre los cationes A con los oxígenos y otra entre estos mismos oxígenos y el catión M. En la primera, la hibridación de los orbitales s,p del catión A con los orbitales p del oxígeno es pobre mientras que en la segunda, la hibridación de los orbitales d del metal M con los orbitales $p(O)$ es muy importante.

En los últimos años, nuevas familias de compuestos del tipo AA'MM'O_3 se han preparado con el objeto de mejorar las propiedades de los óxidos puros. Dos de ellas son el PZT y SBT y ambas han demostrado ser muy útiles en diversas aplicaciones prácticas.

Estos materiales pueden ser muy afectados por los defectos, como las impurezas y las vacantes. Desde el punto de vista microscópico las distorsiones que introducen en la estructura electrónica son muy importantes. Como ejemplo resaltan las cargas y los dipolos eléctricos que pueden ser inducidos.

En este trabajo nos referiremos fundamentalmente a los efectos producidos por la sustitución parcial del Sr por el Ba al tener este último, mayor radio iónico que el primero. En los óxidos puros son compuestos con características muy disímiles. Mientras el SrHfO_3 es ortorrómbico a temperatura ambiente (TA), el BaHfO_3 es cúbico, aún a muy bajas temperaturas.

En el estudio de difracción por neutrones en muestras en polvo de SrHfO_3 (1) se encontraron 4 estructuras cristalinas: ortorrómbica Pbnm (desde TA a ~ 700 K), ortorrómbica Cmcm (desde ~ 700 a ~ 800 K), tetragonal I4/mcm (desde ~ 800 a ~ 1400 K) y cúbica Pm3m ($T \geq \sim 1400$ K). Aunque el tipo de la primera transición no fue claramente determinado, debe ser necesariamente de primer orden. En cambio las dos siguientes resultan continuas. Finalmente, la transición de I4/mcm a Pm3m está descrita por la disminución del ángulo de inclinación del octaedro de oxígeno $\phi \propto (T - T_{C1})^{1/2}$ siendo esto consistente con una transición de segundo orden. (2)

El reemplazo parcial de Sr por Ba da lugar a cambios. Desde el punto de vista de la estructura electrónica hay una distinta hibridación entre los orbitales $p(\text{Sr})$ y los $p(\text{O})$ comparada con la producida por los $p(\text{Ba})$ y los $p(\text{O})$ y por este motivo los orbitales electrónicos cambian conforme cambia la composición. [3] En términos macroscópicos de las distancias A-O y los radios iónicos r_A , el reemplazo de Sr por Ba produciría un estado de equilibrio donde hay compensación entre la atracción Sr-O y la del Ba-O. Entonces la separación de equilibrio será intermedia entre los valores correspondientes a los compuestos puros. Como resultado, el reemplazo de Sr por Ba hace cambiar entre otras, la estructura cristalina, las distancias interatómicas y las temperaturas de transición.

Tanto en el SrHfO_3 [4] como en el BaHfO_3 [5], se ha estudiado la interacción hiperfina en función de la temperatura. Como estos compuestos no son magnéticos esta interacción surge del acoplamiento del momento cuadrupolar nuclear de la sonda con el tensor gradiente de campo eléctrico (gce) producido por la distribución de cargas que rodean al núcleo. Los cambios en la estructura tanto cristalina como electrónica producen a su vez cambios en ambas distribuciones, que se reflejan a su vez en el gce y por lo tanto dicho tensor muestra las transiciones de fase.

En trabajos anteriores se ha mostrado el estudio del compuesto $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$ donde se observa la transición de la fase tetragonal a cúbica detectada por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP). [6] En este trabajo, se presentan por primera vez los resultados del estudio hiperfino que muestra las transiciones a la fase cúbica en la familia $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$.

2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron preparadas usando el procedimiento de la reacción en fase sólida a altas temperaturas y usando los óxidos y carbonatos con alta pureza de los cationes correspondientes y en las proporciones mencionadas. El procedimiento consistió en hacer primero un recocido a $\sim 1300\text{K}$ durante dos días y con moliendas intermedias y finalmente un recocido final a $\sim 1700\text{K}$ durante 3 h.

En algunas composiciones, $x = 0.50$ y 0.75 , se ha estudiado la estructura cristalina por DRX y se observó la transición de la fase tetragonal a la cúbica en ambos compuestos. Mediante el análisis Rietveld de los difractogramas, se determinaron todas las constantes cristalinas en función de la temperatura en la composición $x = 0.50$.

Para realizar el estudio CAP se irradiaron las muestras con neutrones térmicos usando un flujo de $\sim 10^{13}$ neutrones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ durante un par de horas y a $\sim 330\text{K}$. Mediante la reacción nuclear $n + {}^{180}\text{Hf}$ se forma ${}^{181}\text{Hf}^*$ en estados excitados, que decaen rápidamente al estado fundamental emitiendo un complejo espectro gama. Luego el ${}^{181}\text{Hf}$ en estado fundamental y con una vida media de 42,4 d decae por emisión β a estados excitados del ${}^{181}\text{Ta}$, uno de los cuales es la sonda CAP. La concentración de impurezas Ta producida por la irradiación con neutrones es del orden de las ppm.

3. ESPECTROSCOPIA CAP

Para medir los parámetros hiperfinos se usó un espectrómetro compuesto por dos detectores de CsF con resolución temporal de 0.7ns para las energías de la cascada 133-482 keV del ${}^{181}\text{Ta}$.

En cada caso, la muestra fue colocada en un horno que permite alcanzar los $\sim 1300\text{K}$. Los espectros de coincidencias para los ángulos entre detectores de 90° y 180° , fueron medidos durante uno o dos días a fin de lograr bajos errores relativos. Con las coincidencias $C(90,t)$ y $C(180,t)$, donde t es el tiempo de vida del núcleo en el nivel intermedio, se calculó la anisotropía definida por

$$R(t) = [C(180,t) - C(90,t)] / [2C(180,t) + 2C(90,t)]$$

que está relacionada con la curva de la rotación del "spin" $G_{22}(t)$ por $R(t) = A_{22}G_{22}(t)$, donde la constante A_{22} depende de los espines de los estados nucleares involucrados en la cascada y de las radiaciones nucleares emitidas. En $G_{22}(t)$ está contenida la interacción hiperfina y cuando los campos son estáticos es una combinación lineal de funciones armónicas simples. Si los campos relajan, $G_{22}(t)$ es proporcional a una exponencial decreciente con el tiempo. En el caso de que la distribución de cargas produzca un gradiente de campo eléctrico, la rotación del espín está dado por

$$G_{22}(t) = \sum \sigma_n \cos(\omega_n t) \exp(-\delta \omega_n t)$$

donde los coeficiente σ_n son funciones η , las frecuencias ω_n dependen de η y ω_Q , el coeficiente δ es el ancho de línea y n va desde 0 a 2. El ancho de línea describe el desorden local en torno a la sonda. La frecuencia $\omega_Q = eQV_{zz}/4I(2I-1)\hbar$ depende del momento cuadrupolar nuclear Q y de la componente mas intensa del tensor gce, V_{zz} . El parámetro $\eta = [V_{xx} - V_{yy}]/V_{zz}$ mide la asimetría de dicho tensor, siendo la traza de éste nula. [7]

De las curvas de la rotación del espín se deducen los parámetros hiperfinos ω_Q , η y δ mediante un programa de ajuste no lineal de la función $G_{22}(t)$ a los valores medidos y dados por $R(t)$. En la figura 1 se muestra la función $R(t)$ deducida de los espectros obtenidos a la temperatura de 800K y la función ajustada $A_{22}G_{22}(t)$ en la muestra $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{HfO}_3$.

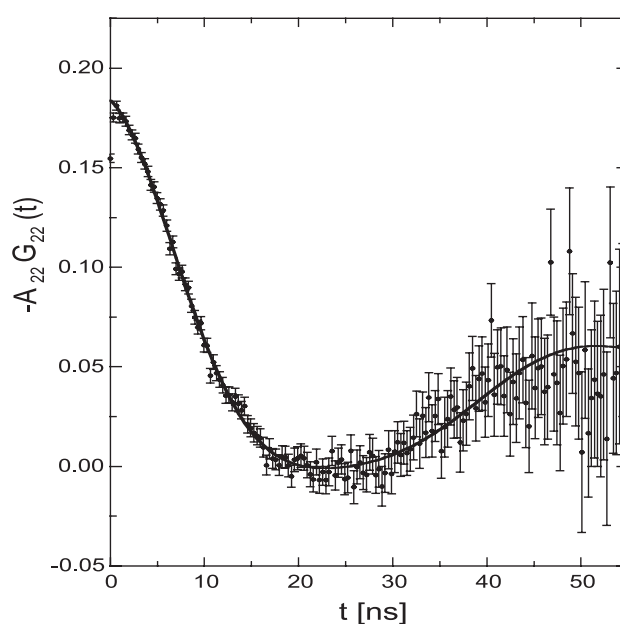


Figura 1. La curva de rotación de espín medida en $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{HfO}_3$ a 800K . La línea llena es la función ajustada de donde se deducen ω_Q , η y δ .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estas muestras no han sido estudiadas previamente y por lo tanto no se conocía ni su estructura cristalina ni su interacción hiperfina. En este trabajo sólo se mostrarán los resultados CAP medidos en todas las muestras y sólo se mencionará las estructuras determinadas por DRX por encima y por debajo de T_c para $x = 0.50$ y 0.75 .

En la muestra con $x = 0.50$, el análisis DRX mostró que la transición de la fase tetragonal a la cúbica se producía por la rotación relativa de los octaedros de oxígeno y que en la fase cúbica, dicho ángulo es cero.(5) Para la composición $x = 0.75$, los resultados de DRX preliminares indicarían que en el rango de temperaturas de ~ 700 a ~ 950 K las dos fases coexisten.

En la fase cúbica de cualquier material perfecto debido a que el gce es nulo, no se mediría rotación de espín. Sin embargo en la fase cúbica de estos óxidos, se ha medido gce. El origen de estos campos estaría relacionado con la presencia de defectos. Debido al método de preparación y al ancho de línea de los DRX, los granos son lo suficientemente grandes como para eliminar posibles efectos de borde u otro tipo de defecto mayor. Además, como los óxidos y carbonatos usados son de alta pureza, es de esperar que las impurezas (~ 100 ppm) tampoco afecten.

Por el método de preparación de estos óxidos que se recuecen a altas temperaturas, es posible que se formen vacantes de oxígeno. En efecto, en una muestra en polvo de SrHfO_3 preparada en forma similar a las actuales y medida su estructura con difracción de neutrones, se encontró que había del orden de 2% de vacantes de oxígeno.(8) En el estudio de la familia de compuestos $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$ se encontró que los campos hiperfinos medidos en la fase cúbica podrían estar originados por la presencia de dichas vacantes. Para explicar el comportamiento de los campos hiperfinos con la concentración, se supuso un modelo sencillo. Este modelo consistía en suponer que las vacantes de oxígeno tenían cargas inducidas por la sonda Ta cuya valencia es 5+, de tal manera que producían un potencial atractivo (comparado por el producido por el Hf y el Ti que son 4+) para los electrones. Entonces las vacantes de oxígeno primeras vecinas tendrían carga 2- y por lo tanto no producía gce. Para vacantes más alejadas, sus cargas serían menores y así producirían un gce débil. Si las vacantes de oxígeno están distribuidas al azar, esto daría cuenta además de los anchos de línea medidos. Como el cálculo se realizó con el modelo de cargas puntuales, el cálculo de los valores relativos de V_{zz} reproducen razonablemente los valores de V_{zz} medidos si además se considera distinto grado de covalencia entre Ti-O y Hf-O. Este modelo no explica el comportamiento de η ni de δ en función de la concentración.[9]

El resultado de los ajustes de las medidas CAP, en particular la frecuencia cuadrupolar en la fase cúbica y en función de la concentración, se muestra la figura 2. Los valores de ω_Q dibujados para cada compuesto corresponden a temperaturas pocos grados por encima de T_c . No se han incluido en dicha figura los valores correspondientes a las muestras puras, debido a que en sus respectivas fases cúbicas, el campo hiperfino pareciera estar descrito por un proceso de relajación nuclear. La componente más intensa del gradiente de campo eléctrico tiene un máximo, para una concentración próxima a $x \approx 0.75$. Cualitativamente, al aumentar la concentración de Ba y partiendo de SrHfO_3 , la mezcla de los orbitales $p(\text{Ba})$ con los $p(\text{Sr})$ produce un aumento de V_{zz} y alcanza un máximo. Luego, el aumento de la concentración de Ba produce una disminución de V_{zz} . Como el gce varía con r^{-3} , al agregar unos pocos átomos

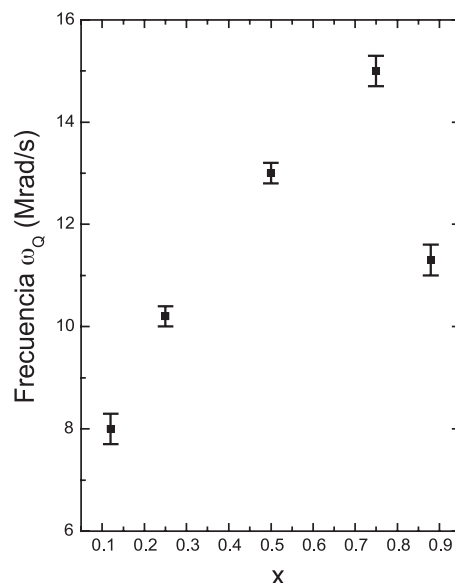


Figura 2. La dependencia de la frecuencia cuadrupolar con la concentración. Los valores correspondientes a las perovskitas puras son nulos y no se incluyen.

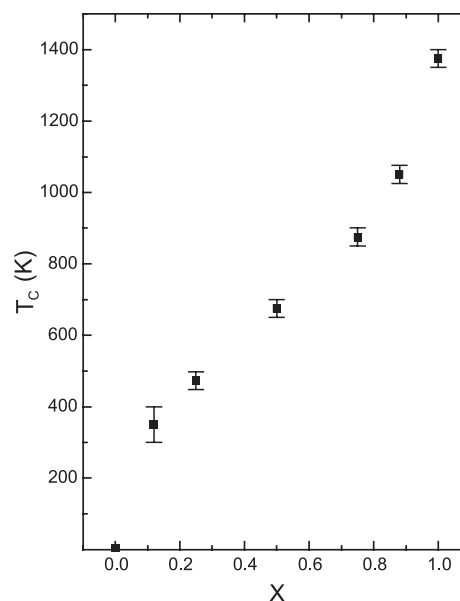


Figura 3. La temperatura de transición a la fase cúbica determinada por los discontinuidades en $\omega_Q(T)$, $\eta(T)$ y $\delta(T)$.

de Ba es probable que la distancia A-O no varíe apreciablemente, y el aumento de V_{zz} se deba a una hibridación mayor. Por debajo de $x = 0.75$, el efecto de tamaño de ión es apreciable, la separación A-O aumentaría produciéndose una hibridación menor y como consecuencia una disminución del V_{zz} .

El parámetro de asimetría es independiente de la concentración, al igual que en la familia $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$. Este comportamiento no puede ser explicado por el modelo de cargas puntuales.

El ancho de línea depende fuertemente con la concentración y tiene un valor mínimo para $x = 0.5$, similarmente a lo que ocurre en el conjunto de compuestos $\text{BaTi}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_3$. Al igual que el parámetro de asimetría, el modelo de cargas puntuales usado no permite entender su comportamiento.

En la figura 3 se muestra la dependencia de la temperatura de transición de la fase tetragonal a la fase cúbica con la con-

centración, deducida de los valores de las discontinuidades en los valores de los parámetros hiperfinos. Excepto el compuesto $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$ donde además del análisis CAP se hizo DRX, los resultados mostrados son preliminares debido a que falta la caracterización de las estructuras cristalinas. Por otro lado la determinación de las posiciones de los iones permitirán una interpretación de los cambios observados por CAP.

Para $x = 0.12$ la transición se observa fundamentalmente en el ancho de línea que disminuye de 75% a 50% entre 300 y 400 K a mayores temperaturas δ disminuye mas suavemente y vale 30% en $T \approx 1300\text{K}$. En cambio ω_Q y η no muestran cambios evidentes. La fase de alta temperatura es mas ordenada que la fase de baja temperatura.

En la siguiente composición, $x = 0.25$, se observa el mismo comportamiento en el ancho de línea, pero es constante por encima de $\approx 473\text{K}$ y el valor ajustado es 15%, indicando que el desorden local ha disminuido: a TA es $\delta = 50\%$. En esta concentración el parámetro de asimetría también manifiesta claramente la transición de fase disminuyendo de 0.8₁ a 0.50₅ en $\approx 200\text{K}$. Referente a la frecuencia cuadrupolar, ésta muestra un cambio muy suave en este mismo rango.

El compuesto con composición $x = 0.50$ da señales muy claras de la transición de fase en el comportamiento de $\omega_Q(T)$ y $\eta(T)$. Sin embargo el ancho de línea permanece constante $\approx 20\%$. La temperatura de transición coincide con la determinada por DRX. (6)

En $x = 0.75$, los cambios son marcadamente indicados por todos los parámetros hiperfinos. En esta muestra, la fase tetragonal y la cúbica coexisten en un rango de $\approx 150\text{K}$. Lo que mas se destaca en dicho rango es que conforme la temperatura aumenta, en el material en fase cúbica en que se está transformando, el desorden local aumenta desde cero y paralelamente lo que queda de muestra en la fase tetragonal se hace mas ordenado. Análisis recientes y no finalizados de DRX confirmarían lo determinado por la espectroscopía CAP.

En la muestra más rica en estroncio, la transición a la fase cúbica se hace mas evidente en los cambios en la frecuencia cuadrupolar y el ancho de línea. El parámetro de asimetría pareciera que es constante en todo el rango de temperaturas.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con la espectroscopía CAP del estudio de los compuestos $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{HfO}_3$ en función de la temperatura. El comportamiento de la frecuencia cuadrupolar con la concentración se explicó en términos de una competencia entre la interacción Sr-O y Ba-O debido a que los respectivos radios iónicos son diferentes. Las discontinuidades en dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura han permitido establecer un diagrama de fase tentativo.

BIBLIOGRAFÍA

1. B. J. Kennedy, C. J. Howard, B. C. Chakoumakos, "High-Temperature Phase Transition in SrHfO_3 ", *Phys. Rev.* **B60**,2972(1999).
2. C. J. Howard, H. T. Stokes, "Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites", *Acta Crystallogr., Sec. B: Strut. Sci.* **B54**, 782 (1998).
3. L. T. Hudson, R. L. Kurtz, S.W. Robey, D. Temple, R. L. Stockbauer, "Photoelectron spectroscopy study of the valence and core-level electronic structure", *Phys. Rev.* **B47**, 1174(1993)
4. A. López-García, P. de la Presa, A. P. Ayala, "Temperature dependence of the hyperfine interaction at ^{181}Ta in SrHfO_3 ", *J. Sol. Stat. Chem.* Aceptado para su publicación.
5. P. de la Presa, A. López-García, "PAC investigation on AHfO_3 with $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba ", *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S682 (1998).
6. R. E. Alonso, C. Horowitz, A. López-García, D. G. Lamas, A. Caneiro, "La transición de fase $14/m\bar{c}m \rightarrow Pm\bar{3}m$ en $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$ ", enviado a publicar al *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **40**, 263-266 (2001)
7. H. Frauenfelder, R.M. Steffen, "The influence of extranuclear fields" in *Alpha- Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, Vol 2, ed. K. Siegbahn, North Holland, Amsterdam, 1998, p.1100.
8. J. A. Guevara, S. L. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, M. T. Fernández, P. de la Presa, A. Ayala, A. López-García, "The structure of orthorhombic hafnates by neutron powder diffraction and perturbed-angular-correlation Spectroscopy (PAC)", *Mat. Sc. Forum* **278-281**,720(1998).
9. R. E. Alonso, A. López-García, "Charge distribution model in cubic perovskite-type compounds", *Z. Naturforsch.*, **55a**,261(2000).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01