

Estudio de la estabilidad de fase en SrZrO₃ en función de la temperatura de sinterización

R. E. ALONSO¹, J. DE FRUTOS², M. A. DE LA RUBIA², M. TAYLOR¹, A. R. LÓPEZ GARCÍA¹

¹ IFLP, Departamento de Física, Fac. de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC67, CP 1900 La Plata, Argentina.

² POEMMA R&D group. ETSI Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, Ciudad Universitaria S/N, 28040 Madrid, España.

Estudios recientes sobre la transición de fase en SrZrO₃ haciendo uso entre otras técnicas de Difracción de Rayos X y de Neutrones, junto con espectroscopías de correlación angular o espectroscopía Raman, ponen de manifiesto que el diagrama de fases de estos compuestos no es simple, ni está claramente definido. Las temperaturas de transición proporcionadas, son fuertemente dependientes de la historia térmica del material. En este trabajo, presentamos por primera vez el estudio de la estabilidad de fase en función del proceso térmico haciendo uso de Espectroscopía de Impedancia. En este trabajo nos centraremos en las transiciones de fase Pnma[®] Imma (Segundo orden) y Imma[®] I4/mcm (primer orden), previamente establecidas a 750° C y 840° C respectivamente.

Palabras clave: Propiedades eléctricas/ dieléctricas. Propiedades ferroeléctricas. Transición de fase.

Phase stability study in SrZrO₃ vs sintering temperature

Abstract. Recent studies of the phase transitions in SrZrO₃ using X-ray and Neutron Diffraction, together with Perturbed Angular Correlation spectroscopies reveal that the phase diagram of this compound is not simple. The temperatures of the transitions appear to be highly dependent of the thermal history. In this work we present for the first time a study of the phase stability as a function of the annealing using the Impedance Spectroscopy technique. This work will focus on the Pnma[®] Imma (second order) and the Imma[®] I4/mcm (first order) phase transitions, previously reported at 750° C and 840° C respectively.

Key words: Phase transition, Electrical and dielectrical properties, Ferroelectric properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos del tipo Perovskita que responden a la fórmula química ABO₃ han sido sometidos a numerosos estudios debido a la gran variedad de propiedades que exhiben y el interés de las mismas. Por ejemplo estos materiales presentan propiedades físicas tan diferentes como superconductividad, ferroelectricidad, piezoelectricidad o magneto resistencia gigante. Estas propiedades hacen que estos materiales sean utilizados en un gran número de aplicaciones en la industria microelectrónica.

Se ha sintetizado una gran variedad de óxidos mediante la sustitución parcial de los cationes A o B por otros cationes A' y B', obteniendo compuestos que responden a la fórmula general A_yA'_{1-y}B_xB'_{1-x}O₃, con 0 ≤ y ≤ 1 y 0 ≤ x ≤ 1. A altas temperaturas, los compuestos tipo perovskita suelen presentar simetría cúbica, con el catión B (o B') en el centro de la celda unidad cúbica, el catión A (o A') en los vértices del cubo y los aniones O en el centro de las caras formando octaedros regulares que encierran e catión B (o B'). A medida que disminuye la temperatura estos compuestos muestran transiciones de fase a estructuras de menor simetría siendo el diagrama de fases fuertemente

dependiente de las características de los cationes A, A', B y B'. En estas transiciones de fase, los desplazamientos atómicos respecto a sus posiciones ideales en la estructura cúbica son relativamente pequeños. La sustitución parcial en estos compuestos da lugar a variaciones de numerosos parámetros en las proximidades de la temperatura de transición T_c tales como la constante dieléctrica o también a la variación de la constante dieléctrica o el ensanchamiento de línea de la interacción cuadrupolar hiperfina originada por campos locales aleatorios (1-3), o la alteración de las propiedades mecánicas (4).

La transición de fase a estructuras de menor simetría cuando la temperatura disminuye, tiene lugar por tres tipos de mecanismos diferentes: deformación del octaedro BO₆, desplazamiento del catión B dentro del octaedro y giro o inclinación del octaedro respecto a su posición (5-8). Los dos primeros mecanismos se originan por inestabilidades electrónicas del catión B. El tercero es un efecto de forma debido al catión A. A medida que el radio disminuye la distancia de enlace A-O se hace menor y da lugar a una rotación

del oxígeno del octaedro, dando lugar a la deformación por inclinación(9)

El diagrama de fases del SrZrO₃ ha sido estudiado con anterioridad haciendo uso de muy variadas técnicas. Carlson (10) mediante experimentos de DTA determina transiciones a 730°C y 1110°C y por medio de Difracción de Rayos X establece la existencia de tres transiciones que corresponden: Ortorrómica a tetragonal a 700°C, tetragonal a tetragonal a 830°C y por último, de tetragonal a cúbica a 1170°C. Por su parte De Ligny y col. (11), haciendo uso de medidas de entalpía, encontraron tres transiciones: ortorrómica Pnma a ortorrómica Cmcn a 722°C, Cmcn a tetragonal I4/mcm a 832°C y tetragonal a cúbica Pm3m a 1167°C. En otros trabajos Kennedy y col. (12) mediante difracción de neutrones en polvos de SrZrO₃ y en condiciones de vacío determinaron que este compuesto presenta dos transiciones de fase de segundo orden que corresponden a la transición ortorrómica Cmcn a tetragonal I4/mcm a 750°C y de ésta a cúbica Pm3m a 1090°C. Más tarde Howard y col. (5) aplicando la misma técnica pero con las muestras en polvo precalcinadas a 1200°C encontraron una transición de fase a 750°C, de Pnma ortorrómbico a Imma pseudo-tetragonal seguida a 840°C de una transición de fase de primer orden a I4/mcm y finalmente una transición de fase de segundo orden a 1070°C a Pm3m cúbico. Por su parte, Matsuda y col. (13) trabajaron con muestras sinterizadas en aire a 1600°C, y haciendo uso de medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) determinaron las transiciones de fase a 768°C, 857°C y 1100°C respectivamente.

Todos estos trabajos muestran discrepancias tanto en el tipo de simetría de las fases como en las temperaturas en las que tienen lugar las diferentes transiciones. Es de destacar que los resultados anteriores han sido obtenidos por técnicas diferentes, y lo que es más significativo, con historias térmicas y condiciones de medida diferentes. Los distintos métodos de preparación de muestras pueden afectar a la estabilidad de fase, especialmente en perovskitas en las que los desplazamientos atómicos de fase a fase son en general muy pequeños. En este trabajo se hace un estudio por primera vez de la dependencia de la estabilidad de fase en función de la temperatura de sinterización de las muestras cuando esta se hace en aire por medio de Espectroscopía de Impedancia.

2. EXPERIMENTAL Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

A partir de polvo comercial de SrZrO₃ de tamaño inferior a 10 micras (Aldrich Chem. Comp. Inc., Catalog 39,616-8 lot. No 04928JZ) se prensan en muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor para posteriormente sinterizarlas a 1100°C, 1300°C y 1500°C durante 4 horas en aire. Las muestras sinterizadas a 1100°C no presentaban prácticamente ningún cambio respecto al polvo prensado. El volumen y el color se mantienen. Por su parte, las muestras sinterizadas a 1300°C y 1500°C muestran una reducción en volumen del 10% y 20 % respectivamente, y el color de las mismas cambia a amarillo claro.

Para poder realizar la caracterización eléctrica de las muestras sobre ellas se depositaron a 10⁻⁵ Torr de vacío, electrodos de platino de 6 mm de diámetro en sus caras paralelas. Para las medidas se utilizaron un analizador de impedancia HP 4194 en el rango de 100 Hz a 15 MHz y un Solartron 1296 A con el módulo dieléctrico, que trabaja de 10

μHz a 10 MHz y de 100 Ω a 10¹⁷ Ω. Las medidas se realizaron incrementando la temperatura y estabilizándola, puesto que al trabajar en función de la frecuencia y utilizar frecuencias bajas, el tiempo mínimo para cada análisis es de una hora. La temperatura se varió desde ambiente a 1000°C, y los datos obtenidos fueron procesados por medio del software comercial ZPlot-ZView.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1, 2 y 3 se representan los valores de impedancia compleja frente a impedancia real respectivamente para las sinterizaciones de 1100°C, 1300°C y 1500°C. En todos los casos, el material presenta comportamientos muy diferentes en función del rango de temperaturas de estudio, hasta el punto de presentar crecimiento o decrecimiento de la impedancia a medida que aumenta la temperatura. Para una mejor visualización del fenómeno, representamos los arcos de impedancia para varios rangos de temperatura, así la figura 1 se divide en tres rangos de temperatura que corresponden a: (a) de 600 a 680°C, (b) de 680 a 760°C y (c) de 760 a 920 °C. Por su parte la Figura 2 que corresponde a la muestra de 1300°C se divide en cuatro rangos de temperatura que corresponden a: (a) <640°C, (b) de 640°C a 720°C, (c) de 720°C a 840°C y (d) de 840°C a 940°C), y la Figura 3 (1500°C) se divide también en cuatro rangos de temperatura que corresponden a: (a) <600°C, (b) de 600°C a 720°C, (c) de 720°C a 800°C y (d) de 800°C a 940°C. En todas las figuras se ha superpuesto sobre los arcos

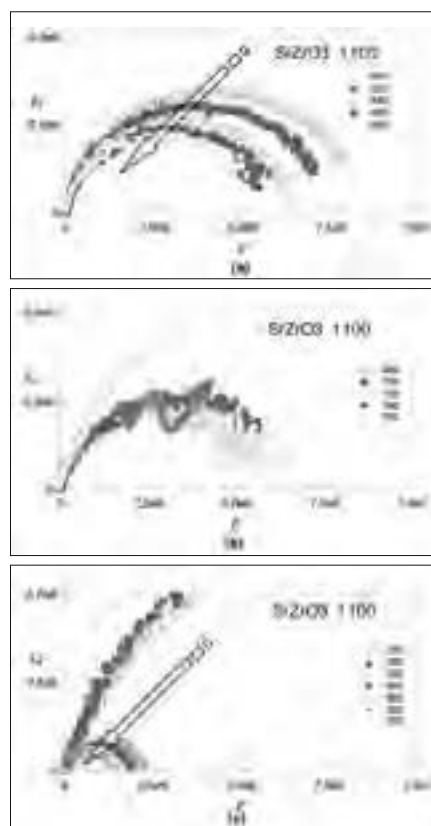


Fig. 1- Representación de los arcos de impedancia Z'' en función de Z' para el material sinterizado a 1100°C, para los rangos de temperaturas: (a) de 600°C a 680°C, (b) de 680°C a 760°C y (d) de 760°C a 920°C.. Las flechas superpuestas a las gráficas indican el sentido de crecimiento o de decrecimiento de los valores de impedancia con el aumento de la temperatura.

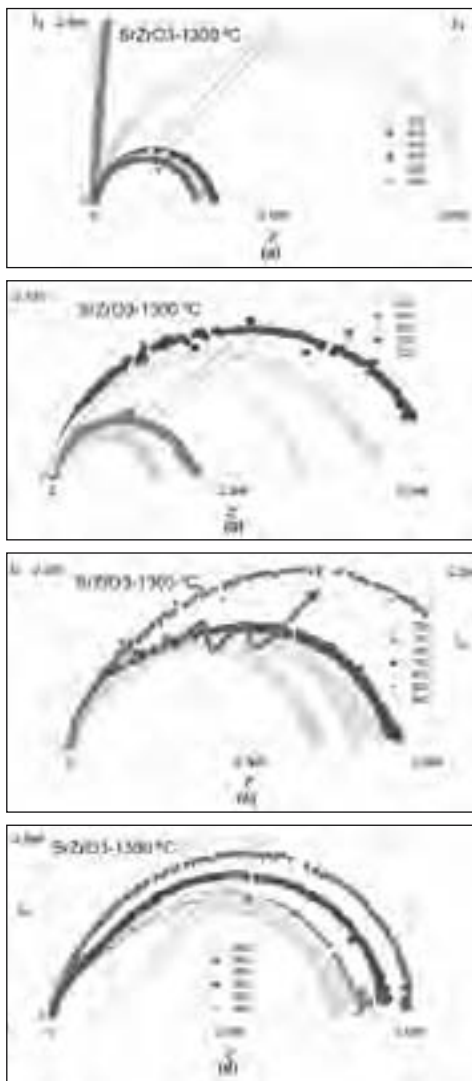


Fig. 2- Representación de los arcos de impedancia Z'' en función de Z' para el material sinterizado a 1200°C , para los rangos de temperaturas: (a) $<640^{\circ}\text{C}$, (b) de 640°C a 720°C , (c) de 720°C a 840°C y (d) de 840°C a 940°C . Las flechas superpuestas a las gráficas indican el sentido de crecimiento o de decrecimiento de los valores de impedancia con el aumento de la temperatura.

una flecha que indica el sentido de crecimiento o decrecimiento de la impedancia con la temperatura para el rango estudiado. Puede observarse en todas las muestras, que inicialmente se da un proceso de disminución de la impedancia, hasta un temperatura de inflexión, para posteriormente crecer (y decrecer) en otros rangos de temperaturas. Como resultado general, se observa que se disminuye la impedancia de las muestras con la temperatura de sinterización. A partir del análisis de los datos representados en las figuras anteriores, se desprende la diferencia de comportamientos eléctricos en los diferentes rangos de temperatura y para cada temperatura de sinterización. Para poder analizar posibles transiciones, hemos determinados los parámetros eléctricos equivalentes para cada una de las temperaturas de medida y en función de las tres temperaturas de sinterización.

En las figuras 4, 5 y 6 representamos los valores de la Resistencia del Circuito Equivalente para visualizar los cambios con la temperatura para las muestras sinterizadas a 1100°C , 1300°C y 1500°C respectivamente.

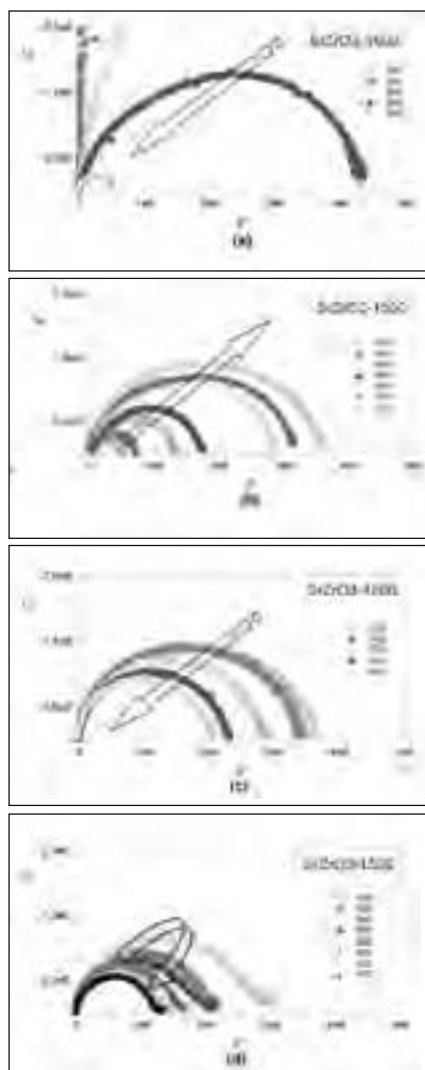


Fig. 3- Representación de los arcos de impedancia Z'' en función de Z' para el material sinterizado a 1500°C , para los rangos de temperaturas: (a) $<600^{\circ}\text{C}$, (b) from 600°C to 720°C , (c) from 720°C to 800°C and (d) from 800°C to 940°C . Las flechas superpuestas a las gráficas indican el sentido de crecimiento o de decrecimiento de los valores de impedancia con el aumento de la temperatura.

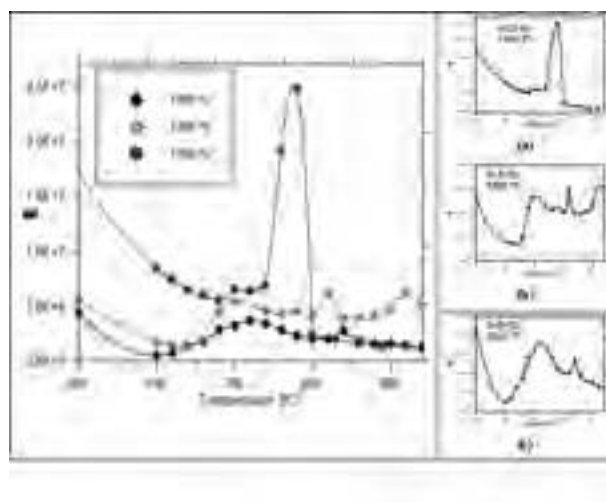


Fig. 4- Representación en función de la temperatura de los valores de R del circuito equivalente para cada una de las temperaturas de sinterización, y detalle para (a) 1100°C , (b) 1300°C y (c) 1500°C .

En la figura 4 (a), se determina la primera inflexión para una temperatura de 680°C, y podía estimarse una primera transición en 700°C, aunque queda atenuada al lado de la fuerte transición detectada a 780°C. No se observa ninguna otra transición en el rango de temperaturas analizado. Un resultado muy similar a este corresponde a los valores publicados por Kennedy y col. (12) mediante Difracción de Neutrones para el material en polvo.

En la figura 4(c), para la muestra sinterizada a 1500°C la inflexión inicial aparece a una temperatura considerablemente inferior (600°C), y quedan claramente reflejadas dos transiciones de fase, la primera a 720°C y la segunda a 840°C. La primera de las transiciones tiene un amplio ensanchamiento en la curva, lo que da idea de una transición de segundo orden, mientras que la transición a 840 °C tiene un pico muy estrecho y podría corresponder a una transición de primer orden. En su trabajo, De Ligny y col. (11) realizan el estudio mediante técnicas calorimétricas de este material partiendo de polvo. Realizan dos tipos de medidas, las primeras sobre el polvo comercial, y el segundo sobre el mismo tipo de polvo pero con un proceso de recocido a 1500°C. En el primer caso no detectan cambios significativos que permitan determinar transiciones de fase, mientras que en el segundo caso, estiman que las temperaturas de transición corresponderían a 725°C y 835°C que coinciden en gran medida con lo determinado en nuestros estudios. Las medidas realizadas sobre muestras sin el tratamiento térmico no proporcionaban valores de transición, justificando la no presencia de los mismos por la presencia de dopantes. Por otra parte, Howard y col. (5), con muestras en polvo precalcadas a 1200°C reportan las transiciones a 750 y 840°C respectivamente, especificando que la primera corresponde a una transición de segundo orden de Pnma ortorrómbico a Imma pseudo-tetragonal, y la segunda a una transición de fase de primer orden a I4/mcm. Coinciden también estos datos con los reportados por Fujimori y col. (14) con temperaturas de transición en 720 y 830°C en muestras sinterizadas a 1600°C en aire durante 24 horas.

Por su parte, las muestras sinterizadas a 1300°C, figura 4(b), muestra un comportamiento intermedio entre los otros dos procesados. La temperatura inicial de inflexión aparece

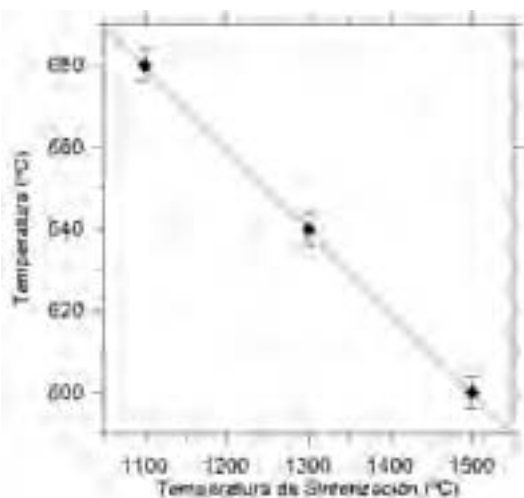


Fig. 5- Representación en función de la temperatura de sinterización de las temperaturas en las que se inicia la inflexión de la impedancia. Presenta un comportamiento lineal con la temperatura de sinterización.

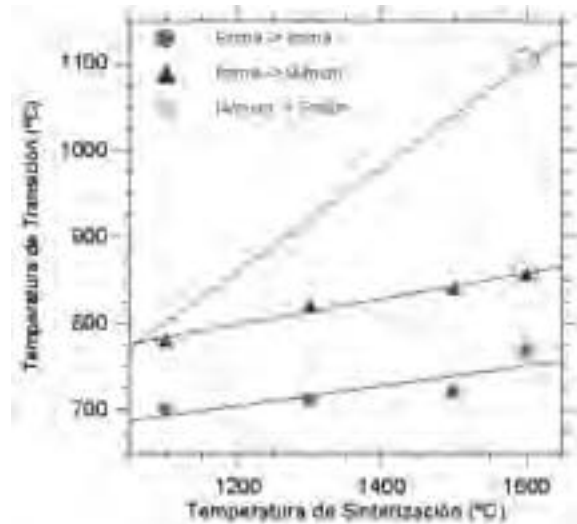


Fig. 6- Temperaturas de transición en función de la temperatura de sinterización para las transiciones Pnma @Imma, Imma@I4/mcm y I4/mcm@Pm3m. Los valores dentro de un círculo para 1600°C corresponden a los proporcionados por Matsuda y col¹³

a 640°C. Si representamos este parámetro para los tres procesados puede verificarse un comportamiento lineal con la temperatura de sinterización (ver figura 5). Se visualiza perfectamente la temperatura de transición de segundo orden que aparece a una temperatura ligeramente inferior que para 1500°C (710°C en lugar de 720°C), permanece parte de la transición principal determinada en 1100°C en 780°C, y se visualiza también de forma clara la transición de primer orden determinada para 1500°C en 840°C y ahora en 810°C. Aparece una tercera transición a 915°C que podría corresponder a la transición de I4/mcm a Pm3m que en la bibliografía se indica que aparece a temperaturas tan diferentes como 1070°C (5) o 1170°C (10). Al igual que ocurre con las otras transiciones, podría asumirse que ésta aparece a temperaturas más bajas, no obstante, una diferencia de casi 100°C respecto a los valores reportados, parece muy elevada.

En estudios recientes realizados por Matsuda y colaboradores (13) sobre muestras sinterizadas en aire a 1600°C, determinan las temperaturas de transición por DSC y dilatometría a 768°C, 857°C y 1100°C. En la figura 6, se representan los valores de temperaturas de transición observadas en función de la temperatura de sinterización a la que ha sido sometido el material. Se incluye junto con nuestros datos, los proporcionados por Matsuda (13) para muestras sinterizadas a 1600°C. Si observamos los valores correspondientes a la transición I4/mcm a Pm3m, la recta que ajusta los valores de las muestras sinterizadas a 1300°C y 1600°C, proporcionaría un valor de temperatura de transición de 1050°C, mientras que para la muestra de 1100°C, esta transición debería darse aproximadamente a 800°C, con lo que prácticamente coincidiría con el pico de máximo que hemos determinado a 780°C. Esto podría hacernos suponer la superposición de al menos dos fenómenos de transición en las muestras sinterizadas a esta temperatura con lo que se justificaría el pico tan pronunciado que aparece, y el posterior comportamiento casi plano de la curva con la temperatura. La transición Imma@I4/mcm presenta un comportamiento claramente lineal, mientras que la transición Pnma@Imma tiene un comportamiento más indefinido. Probablemente

tenga que ver con la superposición de fenómenos a que hacíamos referencia con anterioridad.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos estudiado muestras de SrZrO₃ sinterizadas previamente 1100°C, 1300°C y 1500°C haciendo uso de Espectroscopía de Impedancia. Estos datos se han comparado y completado con valores de otros autores. Se demostró que existe una fuerte dependencia de los resultados en función de la temperatura de sinterización del material, lo que justifica la gran dispersión de valores de la bibliografía, puesto que los procesos de síntesis y sinterización son muy diversos, y en la mayor parte de los trabajos no se hace referencia a ellos. Las muestras sinterizadas a 1100°C dan un comportamiento muy similar al material sintetizado en polvo lo que da idea de precisar temperaturas superiores poder tener las tres transiciones de fase reportadas. A 1300°C, se visualizan las tres transiciones de fase, pero el proceso no está claramente definido, permaneciendo restos de lo observado en la muestra de 1100°C y con un fuerte desplazamiento en la posición de las temperaturas de transición hacia valores de temperatura más bajos de los reportados en otros trabajos. Las muestras sinterizadas a 1500°C ponen de manifiesto las diferentes transiciones de fase y la naturaleza de cada una de ellas (la primera de segundo orden a 710°C y la segunda de primer orden a 840°C). Haciendo uso de los datos de Matsuda (13) podríamos estimar la temperatura de transición de I4/mcm @ Pm3m a 1040°C aproximadamente. En función de los objetivos perseguidos y de las propiedades buscadas en el material, es necesario fijar la temperatura de sinterización. Si se busca que el material sinterizado presente las tres fases anteriormente descritas, es necesario al menos sinterizar las muestras en aire a 1500°C. Temperaturas inferiores no garantizan la formación completa de las fases y la separación de las mismas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la ayuda prestada para el desarrollo de este trabajo por la CICYT (Proyecto MAT2004-04843-C02-02), la Universidad Politécnica de Madrid (M0700204114 proyecto de consolidación de Grupos de I+D) y el acuerdo de colaboración CSIC-CONICET (2005AR0104).

BIBLIOGRAFÍA

1. Singh N and Pandey D "Diffuse ferroelectric transition and relaxational dipolar freezing in (Ba, Sr) TiO₃: II. Role of Sr concentration in the dynamics of freezing", *J.Phys. Condens. Matter* 8 4269, 1996.
2. López-García A, Alonso R E, de la Presa P and Ayala A "Hyperfine Interactions in the Sr_{0.88}Ba_{0.12}HfO₃ Compound", *Hyp.Interac.* 120/121, 97, 1999.
3. A. López-García, R. E. Alonso Interacciones cuadrupolares en SrZrO₃. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 43(4), 695-697, (2004).
4. M.J. López Robledo, A.R. Pinto Gómez, J. Martínez Fernández, A.R. de Arellano López, A. Sayir "Microestructura y propiedades mecánicas de conductores protónicos de alta temperatura crecidos por fusión de zona flotante" *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 43 (4), 753-758, 2004.
5. Howard C J, Knight K S, Kennedy B J and Kisi E H 2000, "The structural phase transitions in strontium zirconate revisited" *J. Phys., Cond. Matt.* 12 L677, 2000.
6. G. Xu, H. Luo, H. Xu, and Z. Yin, "Third ferroelectric phase in PMNT single crystals near the morphotropic phase boundary composition" *Phys. Rev. B* 64, 020102, 2001.
7. M Glerup, KS Knight, FW Poulsen "High temperature phase transitions in SrSnO₃ perovskite" *Materials Research Bulletin* 40 507-520, 2004.
8. Christopher J. Howard, and Harold T. Stokes "Structures and phase transitions in perovskites -a group-theoretical approach" *Phase Transitions*, Volume 61, Part 1, Pages 93-111, 2005.
9. Woodward P M "Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations and II. Structure Stabilizing Forces" 1997, *Acta Cryst.* B53 32-46.
10. Carlson L "High-temperature phase transitions in SrZrO₃" 1967, *Acta Cryst.* 23 901-905.
11. de Ligny D and Richet P "High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites", *Phys. Rev. B* 53 3013, 1996.
12. Kennedy B J and Howard C J "High-temperature phase transitions in SrZrO₃", *Phys. Rev. B* 59 4023, 1999.
13. Matsuda T, Yamanaka S, Kurasaki K and Kobayashi S "High temperature phase transitions of SrZrO₃", *J. Of Alloys and Comp.* 351 43, 2003.
14. H. Fujimori, M. Kakihana, K. Ioku, S. Goto and M. Yoshimura. "Structural Phase Transitions between 700 and 850°C in SrZrO₃ Studied by Raman Spectroscopy" *J. Cer. Soc. Jap.* 112 (4) 189-192, 2004.

Recibido: 04.12.06

Aceptado: 29.10.07