

## La transición de fase I4/mcm→Pm3m en $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_{3-\delta}$

A. LÓPEZ-GARCÍA<sup>1</sup>, C. HOROWITZ<sup>1</sup>, R. E. ALONSO<sup>1</sup>, D. LAMAS<sup>2</sup>, A. CANEIRO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CICPBA, 1900 La Plata, Argentina,

<sup>2</sup> Centro Atómico Bariloche, CNEA, Río Negro, Argentina.

Los  $\text{AMO}_3$ , llamados perovskitas, forman una gran familia de compuestos que presentan a su vez diversas propiedades físicas así como enormes aplicaciones tecnológicas. Es posible expandir esta familia y sus propiedades y aplicaciones, sustituyendo los cationes A y M originales por diferentes A' y M'. En este trabajo presentamos el estudio del compuesto  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{HfO}_3$  con  $x=0.5$ . El óxido fue preparado por el método de reacción en fase sólida. La muestra fue analizada por difracción de Rayos X y por espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) a diferentes temperaturas. El estudio cristalográfico del material reveló que entre 400 y 420°C se produce la transición de fase de estructura I4/mc a Pm3m y la fase a baja temperatura es tetraédrica con los octaedros de oxígeno girados. La transición ocurre cuando este ángulo de rotación tiende a cero, dando lugar a una estructura cúbica, la fase de alta temperatura. La espectroscopía PAC mostró la transición de fase y que la interacción cuadrípolar hiperfina que existe en ambas fases es desordenada. Utilizando las posiciones atómicas determinadas por rayos X, el modelo de cargas puntuales y suponiendo la existencia de vacantes de oxígeno polarizadas y distribuidas al azar se calculó el gradiente de campo eléctrico que actúa sobre la sonda. Este cálculo reproduce razonablemente el comportamiento con la temperatura de la interacción cuadrípolar medida por PAC.

*Palabras clave:* Perovskitas, posiciones atómicas, transiciones de fase, interacciones hiperfinas, defectos.

### I4/mcm→Pm3m phase transition in $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_{3-\delta}$

The effect of partial substitution of cations in  $\text{AMO}_3$  compounds have been studied because the physical properties and applications of these materials can be improved. In particular we are interested in the  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{HfO}_3$  family. In  $\text{SrHfO}_3$  the phase transition to cubic structure has been observed to occur when the angle between two consecutive oxygen octahedra tends to zero. Instead in  $\text{BaHfO}_3$  no phase transition was observed. These facts were attributed to depend on the atomic radius of A cation. In this contribution the study of  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$  oxide is shown. The compound was prepared by the high temperature solid state reaction method and analyzed by X-ray diffraction and Perturbed Angular Correlation (PAC) Spectroscopy at different temperatures. Diffraction studies revealed that about 400-420°C a structural phase transition from I4/mcm to Pm3m occurred by tending to zero the rotation angle. By PAC this transition was also observed. In the cubic phase the electric field gradient EFG measured were produced by defects. The same model applied to interpreted the results of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$  and the atomic positions determined by X-ray diffraction were used. This calculation reproduces reasonably the temperature dependence of the EFG measured by PAC.

*Key words:* Perovskites, atomic positions, phase transitions, hyperfine interactions, defects.

\*Trabajo presentado en la II Reunión Iberoamericana en Materiales Electrocerámicos (México, Abril 2000).

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales denominados perovskitas presentan diferentes propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y térmicas que motivan su estudio básico. Además tienen innumerables aplicaciones tecnológicas en diversos dispositivos. Estos son compuestos representados por  $\text{AMO}_3$  donde A y M son elementos tal que la suma de sus valencias da seis. En los últimos años y para mejorar sus propiedades, se han desarrollado otras perovskitas donde A y M son sustituidas parcialmente por A' y M' respectivamente, resultando las familias de compuestos  $(\text{AA}')(\text{MM}')\text{O}_3(1-3)$ . El  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  es el prototipo de estos sistemas(4).

En general estos materiales presentan transiciones fase y a una temperatura crítica  $T_c$ , van de estructuras cúbicas a cúbicas distorsionadas conforme desciende la temperatura, siendo los cambios en las posiciones pequeños. En la fase cúbica los cationes A se encuentran en los vértices, los oxígenos en los

centros de las caras, formando un octaedro regular y el catión M en el centro del cuerpo. El cristal es una subred de cationes A interpenetrada con la subred de octaedros.

La distorsión de la fase cúbica puede atribuirse a tres mecanismos diferentes: distorsiones de los octaedros, desplazamiento del catión M dentro del octaedro y rotación del octaedro.(5) Los dos primeros mecanismos se originan por inestabilidades electrónicas del catión M. En cambio, la rotación rígida del octaedro según el eje z de la celda tetraédrica, se produce cuando el radio iónico de catión A es tan pequeño que se acerca demasiado al octaedro. Se forma una celda de doble tamaño y en ella, uno de los octaedros ha girado un ángulo  $\phi$  con respecto al siguiente. En particular este tipo de mecanismo se encuentra en la transición a la fase cúbica de los rutenatos y los hafnatos de estroncio(6). Las estructuras cristalina y electrónica de estos compuestos ha sido recientemente

te estudiada por difracción de rayos X y espectroscopía PAC, respectivamente(7).

Si se reemplaza totalmente el Sr por Ba, como el radio iónico de este último es mayor que el primero, cabría esperar un efecto menor. El BaHfO<sub>3</sub> es cúbico desde la temperatura del helio líquido. En los compuestos Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>HfO<sub>3</sub> con 0 ≤ x ≤ 1, por un lado la presencia del Sr daría lugar a rotaciones del octaedro de oxígenos a temperaturas debajo de T<sub>c</sub> y por otro, el Ba tiende a hacer cúbica la estructura. Para estudiar esta competencia se está estudiando la familia de compuestos Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>HfO<sub>3</sub> y para ello se eligió x=0.50.

## 2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El compuesto Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>HfO<sub>3</sub> se preparó por el método de reacción en fase sólida a alta temperatura. A fin de obtener este óxido mixto se mezclaron cantidades estequiométricas de los reactivos HfO<sub>2</sub> (pureza 99.998%), BaCO<sub>3</sub> (pureza 99.8%) y SrCO<sub>3</sub> (pureza 99.7%). El molido y la mezcla de los reactivos se realizó en un mortero de ágata. Una vez obtenida una mezcla fina, se la colocó en un crisol de alúmina y se realizaron dos recocidos. En la primera etapa se calcinó la mezcla a 1100°C durante 48 horas y con moliendas intermedias. Un análisis de rayos X reveló que existía en la muestra una pequeña fracción de los reactivos que desapareció después de otro tratamiento a 1300°C durante 3 horas.

## 3. ESTRUCTURA CRISTALINA

Los espectros de rayos X fueron medidos a TA, 250, 350, 400, 450, y 500°C y ajustados por el método Rietveld. Los grupos espaciales y las constantes de celda correspondientes a cada temperatura se muestran en la Tabla I. Se observa la transición de fase de la estructura tetraédrica I4/mcm a la cúbica Pm3m en el intervalo 400 ≤ T ≤ 450°C.

En SrHfO<sub>3</sub>, la transición de fase I4/mcm → Pm3m se describe por el cambio del ángulo de rotación del octaedro de oxígenos alrededor de su eje z que pasa por los O<sub>i</sub>. De las posiciones (x, x+0.5, 0) de los O<sub>ii</sub> en la fase I4/mcm y de los lados de celda se determina las posiciones atómicas, las distancias entre átomos, los ángulos de enlace y el ángulo de rotación mediante la ecuación  $\varphi = \tan^{-1}(4x(O_{ii}) - 1)$  (6). Para el compuesto Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>HfO<sub>3</sub> se aplicó el mismo procedimiento y en la Tabla I se muestra también la dependencia de x y  $\phi$  con la temperatura. Al igual que al SrHfO<sub>3</sub>, a estos puntos se le ajustó la curva  $\phi(T) = A(T_c - T)^{1/2}$ , determinándose A=0.354 [rad (°C)<sup>-1</sup>] y T<sub>c</sub>=420°C.

## 4. ESPECTROSCOPIA PAC

La espectroscopía PAC, consiste en medir la probabilidad  $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) d\Omega_1 d\Omega_2$  de que el núcleo emita una radiación R<sub>2</sub> al instante t, en la dirección  $\mathbf{k}_2$  y dentro del ángulo sólido dΩ<sub>2</sub>, habiéndose emitido R<sub>1</sub> al t<sub>0</sub>=0, en  $\mathbf{k}_1$  y dentro de dΩ<sub>1</sub>(8). Las direcciones de los vectores  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  determinan el ángulo θ. La función de distribución es

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) \quad (1)$$

con

$$G_{22}(t) = 1 + \sum a_n \cos(\omega_n t) \exp(-\delta\omega_n t) \quad (2)$$

TABLA I. EL GRUPO ESPACIAL, LAS CONSTANTES DE CELDA, LA POSICIÓN X DEL O<sub>2</sub>

T(°C)	Grupo espacial	a(Å)	c(Å)	x(O <sub>2</sub> )	φ(°)
25	I4/mcm	5.8474 <sub>1</sub>	8.2900 <sub>1</sub>	0.280 <sub>1</sub>	6,8±0.2
250	I4/mcm	5.8555 <sub>1</sub>	8.2925 <sub>2</sub>	0.271 <sub>1</sub>	4,8±0.5
350	I4/mcm	5.8633 <sub>1</sub>	8.2954 <sub>3</sub>	0.264 <sub>3</sub>	3,2±0.6
400	I4/mcm	5.8675 <sub>2</sub>	8.2975 <sub>4</sub>	0.259 <sub>6</sub>	2±1
450	Pm3m	4.1519 <sub>2</sub>			
500	Pm3m	4.1523 <sub>2</sub>			

Esta función describe la interacción del gradiente de campo eléctrico (EFG) estático y de componentes V<sub>ii</sub> con el momento cuadrupolar nuclear Q. A<sub>22</sub> depende de los impulsos angulares de los estados nucleares involucrados y las multipolaridades de las radiaciones emitidas, los a<sub>n</sub> y ω<sub>n</sub> son funciones que dependen de  $\eta = [V_{xx} - V_{yy}]/V_{zz}$  y  $\omega_Q = eQV_{zz}/4I(2I-1)$ . Los V<sub>ii</sub> satisfacen la ecuación de Laplace e I es el impulso angular del estado intermedio. El parámetro δ es un factor que describe el posible ensanchamiento de la línea, debido a imperfecciones de la red, impurezas, etc. P<sub>2</sub>(cosθ) es el polinomio de Legendre de orden 2.

El óxido Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>HfO<sub>3</sub> fue irradiado con neutrones térmicos para producir la sonda PAC mediante la reacción nuclear  $n + {}^{180}\text{Hf} \rightarrow {}^{181}\text{Hf}^* \rightarrow {}^{181}\text{Hf} \rightarrow {}^{181}\text{Ta}$ .

El espectrómetro tiene una resolución temporal de 0.7ns para las energías del <sup>181</sup>Ta. A fin de calentar la muestra a las diferentes temperaturas se colocó un horno con una estabilidad de ±1°C. Se acumularon las coincidencias temporales C( $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t$ ) en los ángulos θ = 90, 180 y 270 durante 1 a 2 días, dependiendo de la actividad de la muestra. A cada temperatura y con la medidas de los espectros temporales se calculó el espectro de rotación de impulso angular mediante la relación

$$R(t) = 2 [C(180, t) - C(90, t)] / [C(180, t) + 2C(90, t)] \quad (3)$$

donde C(θ, t) ∝ W(θ, t).

En la Fig. 1 se muestran algunos espectros de rotación de impulso angular medidos a diferentes temperaturas y en función del tiempo t.

Las ecuaciones 1 y 2 son ajustadas a los datos experimentales (ec. 3) con un programa de ajustes por mínimos cuadrados y con este proceso se obtiene los parámetros hiperfinos: ω<sub>Q</sub>, η y δ. A temperatura ambiente ω<sub>Q</sub> = 19.5<sub>4</sub> Mrad/s, η = 0.45<sub>7</sub> y δ = 29<sub>3</sub> (%).

El valor de la frecuencia cuadrupolar ω<sub>Q</sub> disminuye con el aumento de la temperatura y por encima de T<sub>c</sub> ≈ 420°C, permanece casi constante. El parámetro de asimetría es constante con un valor medio de 0.47 desde temperatura ambiente hasta T<sub>c</sub> ≈ 420°C y por encima de ésta, también permanece constante con un valor medio de 0.60. En cambio el ancho de línea con un valor medio de 0.20 no se ve afectado por la temperatura.

## 5. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Las medidas de difracción de rayos X y de la espectroscopía PAC muestran que a la temperatura de aproximadamente 420°C ocurre una transición de fase. De acuerdo con los datos cristalinos, este cambio de estructura está descrito por la rotación de los octaedros de oxígeno y fue identificada como una transición de fase I4/mcm → Pm3m. Por su lado, los datos

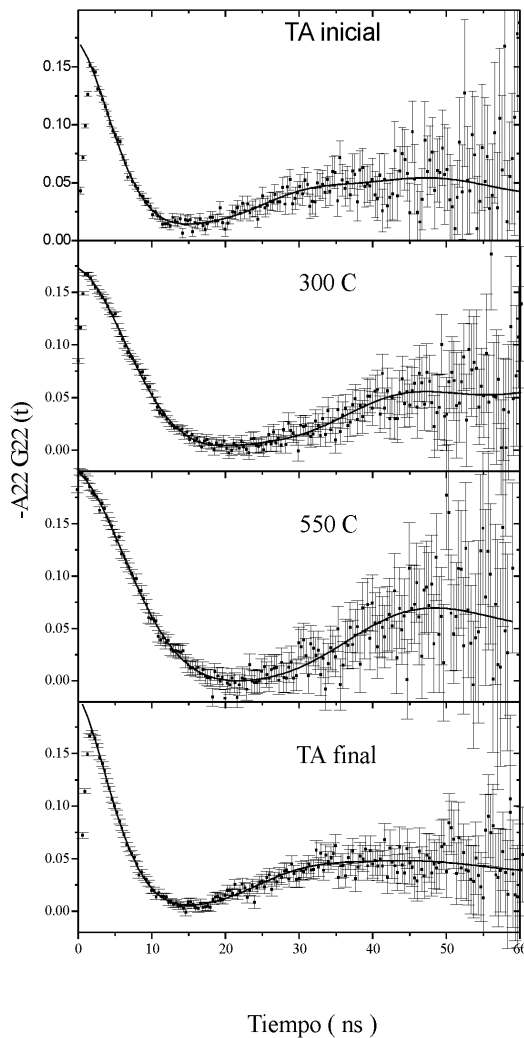


Figura 1. Representación de la rotación del impulso angular en función del tiempo a distintas temperaturas.

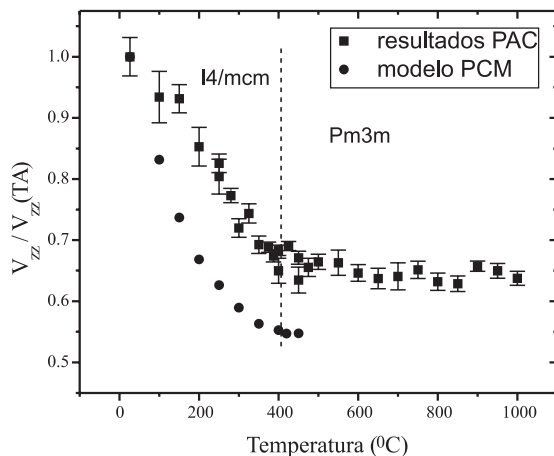


Figura 2. Los valores medidos y calculados de  $V_{zz}$  normalizados a la temperatura ambiente en función de la temperatura.

PAC indican que en la fase cúbica Pm3m existen defectos, de lo contrario el EFG debería ser nulo.

En las perovskitas preparadas por el método de reacción en fase sólida a alta temperatura existen mayoritariamente vacantes de oxígeno que dan lugar al EFG medido en la fase cúbica.

Para relacionar los resultados de rayos X con los de PAC es necesario calcular el EFG. Para ello se debe obtener primero las funciones de onda de los electrones y luego los EFG. Los métodos de cálculo actuales como por ejemplo el FP-LAPW en la aproximación de la densidad local, permiten obtener EFG que reproducen muy bien los experimentos en redes perfectas(9). El cálculo de densidades electrónicas en redes con defectos usando estos métodos modernos de cálculo es todavía poco factible de realizar.

Para interpretar el comportamiento del EFG en función de la composición en la familia de compuestos  $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ , recientemente se ha usado el método de cargas puntuales (10). Este procedimiento tiene como principal aproximación, describir la contribución de los electrones al EFG, como proporcional al EFG que produce la red. Cuando la ligadura química es de tipo iónico esta aproximación para calcular EFG es razonable. Para cualquier otro tipo de ligadura este método no es válido en forma absoluta. Sin embargo si sólo se consideran valores relativos, en algunos casos se obtienen resultados que pueden hacer comprender el origen de estos campos(10).

El modelo propuesto para describir el comportamiento del EFG con la concentración en la familia  $BaTi_{1-x}Hf_xO_3$ , presupone que las vacantes de oxígeno están distribuidas al azar y tienen carga que se aproxima a 2- cuando son primeros vecinos de la sonda. Esta carga tiende a cero a medida que la vacante está más lejana. Es decir la sonda polariza las vacantes de oxígeno. Esta distribución de cargas produce un EFG desordenado. Para describir la dependencia con la composición y basados en los cálculos teóricos (6), se encontró que debido a la covalencia de la ligadura química M-O, la carga efectiva del Ti (3.7+) es menor que la del Hf(4+). Estas dos aproximaciones permitieron explicar en la fase cúbica el comportamiento de  $\omega_Q$  en función de la concentración. En cambio el comportamiento de  $\eta$  y  $\delta$  no fue descrito por el modelo.

Vamos a aplicar este mismo modelo al óxido  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}HfO_3$ . Este material no es ferroeléctrico y por lo tanto el momento dipolar eléctrico es nulo y no contribuye al EFG. Esta característica hace que el modelo pueda aplicarse a cualquiera de las fases. También supondremos que tanto el Sr como el Ba tienen carga 2+.

Para hacer el cálculo se tomó un cristal de 19x19x13 celdas unitarias. Esto garantiza que el grupo de iones incluidos en ella forman casi un cubo. En el centro de ese cubo se calculó el EFG, tomando esferas concéntricas. A partir de un cierto radio, se encontró que el EFG converge dentro del error con que fueron medidos. En este caso el radio de convergencia resultó ser del orden de 4c, donde c es el lado más largo del tetraedro. En todos los cálculos del EFG se tomó como radio de corte 6c para asegurar así la convergencia.

A los iones Sr, Ba, Hf y O se les asignó las cargas 2+, 2+, 4+, y 2-, respectivamente. A las vacantes de oxígeno se le asignó una carga que variaba por la polarización de la forma q/r, siendo q=-2 a una distancia de primer vecino. Esto se debe a que el valor de  $V_{zz}$  medido es muy pequeño como para ser producido por este tipo de vacante. A medida que la vacante de oxígeno está más alejada de la sonda, produce un EFG menor.

Se calcularon las funciones de distribución  $D(V_{zz})$  y  $F(\eta)$  para un total de 10000 posibles configuraciones de vacantes de oxígeno en la red, generadas al azar y usando las posiciones atómicas determinadas en este trabajo. Para todas las temperaturas medidas, las  $D(V_{zz})$  tienen la misma forma, siendo una campana asimétrica y cuyos máximos  $\langle V_{zz} \rangle$  se desplazan hacia valores menores conforme la temperatura aumenta. A partir de 420° C, prácticamente no varía el valor de  $\langle V_{zz} \rangle$ .

Las funciones de distribución del parámetro de  $\eta$  resultante de este cálculo tienen la misma forma para todas las temperaturas. Se encuentra que  $\eta$  toma un valor más probable de  $\approx 0.4$  y disminuye para los valores extremos de  $\eta$ . A la temperatura ambiente el valor medio de  $\eta$  es 0.55 y en el rango de 100 a 500° C, es  $\approx 0.60$ .

Además se encontró en  $D(V_{zz})$  que el ancho de línea  $\delta$  aumenta con la temperatura, desde  $\approx 0.5$  a TA hasta  $\approx 0.7$  a 420° C.

Para comparar los valores calculados de  $V_{zz}$  con los medidos, dado el modelo usado, se normalizaron en cada caso al valor correspondiente al de temperatura ambiente. En la Fig. 2 se muestra dicha comparación. El acuerdo es razonable dado las limitaciones del método de cargas puntuales y las suposiciones hechas. Vale la pena mencionar que haciendo algunos cambios el acuerdo puede mejorar. Por ejemplo cambiando la condiciones de contorno de la polarización. Tomando la carga el valor  $-2$  hasta una distancia intermedia entre primeros y segundo vecinos es posible reproducir las medidas. Sin embargo este refinamiento está más allá de las posibilidades del método de cálculo y del modelo de la distribución de cargas.

La comparación de los valores calculados del parámetro de asimetría y del ancho de línea con los determinados experimentalmente muestra que el acuerdo no es tan bueno. Si bien  $\eta$  aumenta, ello ocurre en el entorno de temperaturas de  $T_c$ . Igualmente, según el cálculo  $\delta$  aumenta; contrariamente lo medido indica que el ancho de línea permanece casi constante.

## 6. CONCLUSIONES

Se ha podido preparar la solución sólida  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{HfO}_3$ . Se ha determinado por difracción de rayos X que a temperatura ambiente, este óxido tiene estructura tetragonal (I4/mcm) donde los octaedros de oxígeno están girados, uno con respecto al siguiente. A medida que la temperatura aumenta, dicho ángulo tiende a cero y se produce la transición a una estructura cúbica (Pm3m). Con la espectroscopía PAC se determinó la dependencia con la temperatura del EFG. Dicha variación pudo explicarse usando el método de cargas puntuales y aplicándolo a un modelo de distribución de cargas y vacantes de oxígeno ya usado previamente. Este resultado valida este simple método de cálculo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. J. F. Scott, "The physics of ferroelectric ceramic thin for memory applications", *Ferroelectric Rev.* **1**,1-129(1998).
2. V. S. Tiwari, N. Shing and D. Pandey, "Diffuse ferroelectric transition and relaxational dipolar freezing in (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>", *J. Phys.: Condens. Matter* **7**,1441 (1995).
3. A. Ito, "Spin glass behavior proved by various methods with different time- and space-scale of observation: Ising spin glass Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>", *Hyp. Interact.* **126**, 287(2000).
4. D. Liu, H. Zhang, Z. Wang, and L. Zhao, "Preparation and characterization of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> powders and thin films by a sol-gel route", *J. Mat. Res.* **15**,1336 (2000).
5. P. M. Woodward, "Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations", *Acta Cryst.* **B53**,32-43(1997).
6. B. J. Kennedy, C. J. Howard and B. C. Chakoumakos, "High-temperature phase transitions in SrHfO<sub>3</sub>", *Phys. Rev.* **B60**,2972(1999).
7. J. A. Guevara, S. Cuffini, Y. P. Mascarenhas, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, M. T. Fernández, P. de la Presa, A. P. Ayala and A. López-García, "The structure of orthorhombic hafnates by neutron powder diffraction and PAC spectroscopy" *Mater. Sci. Forum* **278-281**,720(1998).
8. H. Fraunfelder and R. M. Sttefen, "Angular Correlations" en *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, editado por K. Siegbahn, North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1965, p.1101.
9. G. Fabricius, E. L. Peltzer y Blanca, C. O. Rodríguez, A. P. Ayala, P. de la Presa y A. López-García, "Electronic structure of cubic SrHfO<sub>3</sub>: Ferroelectric stability and detailed comparison with SrTiO<sub>3</sub>", *Phys. Rev.* **B55**,164(1997).
10. López-García, R. E. Alonso, P. de la Presa and A. P. Ayala, "Hyperfine interactions in cubic perovskites", *Hyp. Interactions* **120/121**,97(1999).

Recibido: 31.07.00

Aceptado: 18.12.00