

Propiedades ópticas de nanocristales de ZrO_2 puros y dopados con Y, crecidos con la técnica combustión de gel.

R.A.Casali-1, N.E.Massa-2, C.A.Ponce-1

- 1.- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura – Facena-UNNE
- 2.- Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Espectroscopia Óptica-CEQUINOR, Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

Se analizan las propiedades ópticas de nanocristales de ZrO_2 puros de tamaño de 10 nm, puros y dopados con 2, 4 y 6% mol de itria, mediante la técnica FT-IR en el rango de frecuencias 400-1000 cm^{-1} . El espectro muestra un pico marcado en frecuencias cercanas a los 460 cm^{-1} , que es asociado a nanocristales de estructura tetragonal. Se realiza también una discusión de las propiedades de simetría de los modos activos IR y Raman.

Introducción:

El óxido de circonio, ZrO_2 , es bien conocido como cerámico con muy buenas propiedades dieléctricas, mecánicas y como electrolito de estado sólido que presenta, a temperaturas del orden de 800 °C, rápida conducción de oxígeno. Debido a esto, es de interés su utilización como detector de oxígeno y celdas de combustibles. La fase del estado fundamental es la monoclinica (grupo de simetría C_{2h}^{52} o $P2_1/c$), y bajo presiones del orden de 3 GPa transiciona a la $Pbca$ o (ortorrómbica- llamada OI) y luego, a partir de los 12 GPa a la fase $Pnma$ (ortorrómbica llamada OII, ó cotunita). Cuando la temperatura es aumentada cerca de 1300 °C, se transforma, con cambio de volumen importante, a la fase $P4_2nmc$ o D_{4h}^{15} (tetragonal) y luego a temperaturas del orden de 2400 °C a la fase cúbica ($Fm3m$). En particular esta última es una transición de fase de segundo orden -es a volumen constante- y se cree que está inducida por fonones suaves, límite de la zona del cristal de simetría cúbica. Entonces, para el óxido puro, tres polimorfos pueden ser alcanzados en forma reversible, variando la temperatura. Al enfriar la fase cúbica (simetría $Fm3m$), ésta decae a la fase tetragonal $P4_2nmc$ y luego, a aprox. 1000 °C a la fase monoclinica $P2_1/c$. Esta transformación es llamada c-t-m. El análisis por teoría de grupos de esta transformación fue llevada a cabo por Negita et al (Ref. 1,2) y Mirgorovsky et al (Refs. 3, 4, 5). De acuerdo a este análisis, estas transiciones de fase pueden ser inducidas por la condensación de los modos suaves pertenecientes al límite de zona de Brillouin (BZ). Para la transición c-t, la estructura cúbica se distorsiona a una tetragonal con el eje c paralelo a un eje $[001]$, caracterizada por un desplazamiento de los iones oxígeno de los sitios de equilibrio de la fase $Fm3m$, y un doblado de la celda pasando de tener una fórmula ZrO_2 en la celda unitaria de la red cúbica a dos fórmulas por celda unitaria de la tetragonal. El doblado de la celda sería inducido por la condensación de un modo fonónico en el punto X del límite de la c-ZB. También es de destacar que en la transición de fase t-m la celda vuelve a duplicar el número de fórmula unitaria, pasando a tener 4 unidades ZrO_2 . Esto es, en cada transición se duplica el número de átomos. Estas propiedades de simetrías se ven reflejadas en las propiedades vibracionales de los polimorfos: la red cúbica posee, en el infrarrojo, un conjunto menor de modos activos, número que se duplica en la fase tetragonal y cuadruplica en la fase monoclinica. Estas relaciones son útiles cuando se analizan los espectros para saber que fase está presente en la muestra.

En el presente trabajo, se estudian los espectros de infrarrojo de polvos nanométricos [6] de ZrO_2 puro y dopados con varias concentraciones de Y_2O_3 . Este material empieza a estabilizar la fase tetragonal con el agregado de 2% de Y_2O_3 y la fase cúbica para el 8% de Y_2O_3 . En nuestro caso, se presume que las muestras poseen solo la fase tetragonal.

Materiales y métodos

Los polvos nano-cristalinos utilizados en el trabajo fueron gentileza de CINSO, CITEFA-CONICET, y los mismos fueron obtenidos mediante la ruta de combustión nitrato-citrato, consistente en la gelificación de soluciones nitrato por la adición de ácido cítrico e hidróxido de amonio, seguido por un proceso de combustión intensa debido a un proceso redox entre los iones citrato y nitrato (ver Juárez et al y Lamas et.al., Refs. 6). Para el presente estudio con espectroscopia infrarroja, se mezcló el polvo con bromuro de potasio en cantidades adecuadas, finamente mezclados, moldeados en forma de pastilla de 1 cm de diámetro en una prensa sometida a una presión de 68 KN/cm². Se tomaron espectros en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} en el modo transmisión del interferómetro Brucker 66 del Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios en Espectroscopia Óptica (LANAIS EFO). Se utilizaron muestras con distintas concentraciones de dopantes: 0, 2, 4 y 6% mol de itria en ZrO_2 . La resolución del espectro es de 2 cm^{-1} y para mejorar su calidad, se realizaron cerca de 450 corridas en FT-IR y 1000 en Raman. Estas mismas

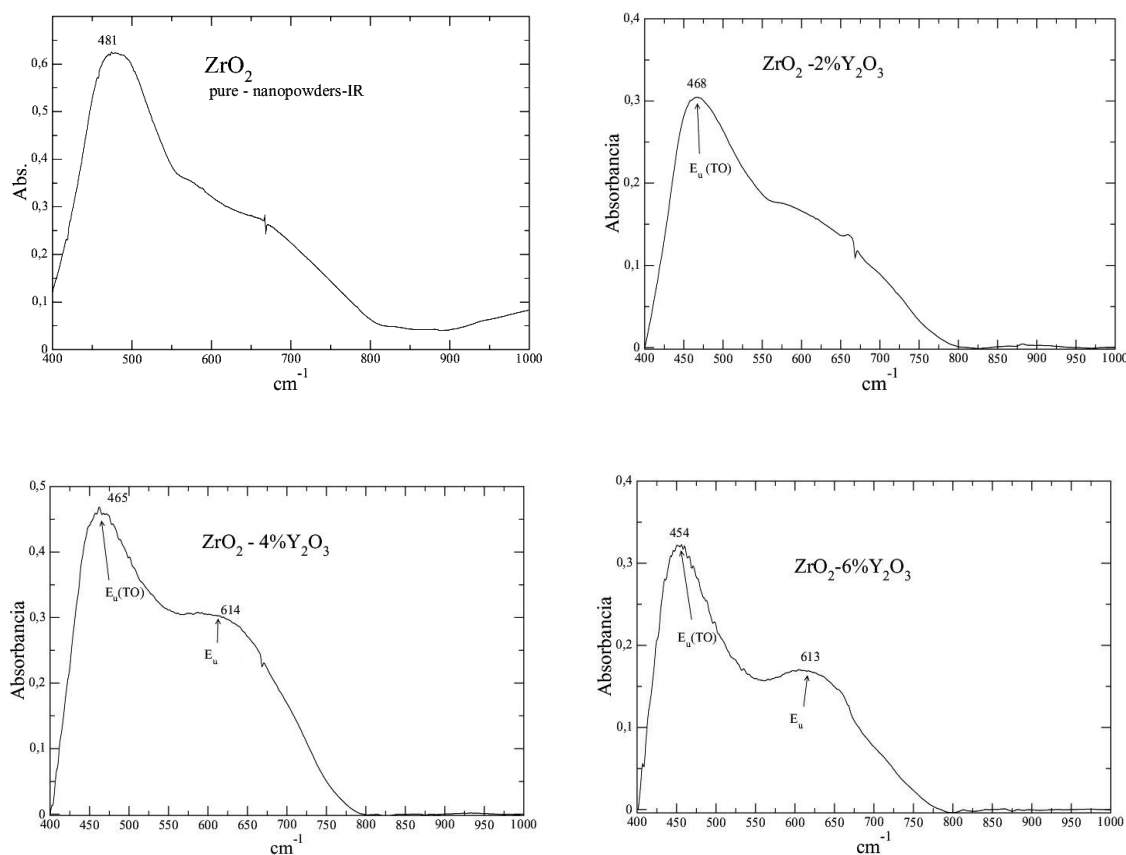
muestras, pero en forma de polvo, sin agregado del BrK, fueron estudiadas con el mismo espectrómetro a temperatura ambiente con el accesorio Raman usando la línea 1064 nm del láser de estado sólido Nd-YAG. El rango, en este caso corresponde a 80-3200 cm^{-1} .

Resultados y discusiones

La fase cúbica del ZrO_2 pertenece al grupo O_h^5 , debido a la disminución de la temperatura, esta fase transiciona a la estructura tetragonal del grupo D_{4h}^{15} . Esta transición de fase se cree que está mediada por el modo fonónico X_2 (Ref. 1,2) en el borde de la ZB. El punto X de la ZB consiste en la estrella de tres vectores de onda $\mathbf{K}_x(\mathbf{X})=(2\pi/a,0,0)$, $\mathbf{K}_y(\mathbf{X})=(0,2\pi/a,0)$, $\mathbf{K}_z(\mathbf{X})=(0,0,2\pi/a)$, así el modo de este fonón es triplemente degenerado con respecto a la simetría traslacional. Como la celda primitiva contiene una base de tres átomos (ZrO_2), hay $3 \times 3 = 9$ grados de libertad para las vibraciones de la red. En el punto Γ ($k=[0,0,0]$) hay modos triplemente degenerados T_{1u} y $T_{1u}+T_{2g}$.

La estructura tetragonal, consiste de dos unidades de ZrO_2 por celda primitiva, por lo tanto hay $2 \times 3 \times 3 = 18$ modos de vibración en la red. Los modos fonónicos para esta red son A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g , A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} y E_u . De esos modos, el A_{2u} y el E_u son modos acústicos (Ref. 2).

Los gráficos FT-IR son mostrados en las figuras 1.



Figs 1: Espectro infrarrojo de nano partículas de 10 nm de ZrO_2 con distintas concentraciones de dopante Y_2O_3 . Se denotan los valores de frecuencia en cm^{-1} de cada pico y la respectiva simetría de los modos asociados a dicho pico. Las unidades de absorbancia son arbitrarias.

Se puede observar un pico pronunciado en las cercanías de 460 cm^{-1} correspondiente al modo transversal óptico TO doblemente degenerado y otro de menor magnitud y mayor ancho cerca de 600 cm^{-1} . El primer pico tiene valores máximos en 481, 468, 465 y 454 cm^{-1} para las muestras con 0, 2, 4 y 6% de Y_2O_3 , respectivamente. El acuerdo con valores hallados en la bibliografía, para medidas en muestras del tipo tetragonal, son muy buenos. El segundo pico, de 600 cm^{-1} solo es visible para concentraciones de 4 y 6% Y_2O_3 , región en la cual hay una completa estabilidad de la fase tetragonal. Este modo se empieza a insinuar con el 2% de Y_2O_3 . En la muestra con concentración de 6% la intensidad del segundo pico es mayor. Estos picos son los correspondientes a los modos con simetría E_u asignado en la literatura de la estructura tetragonal.

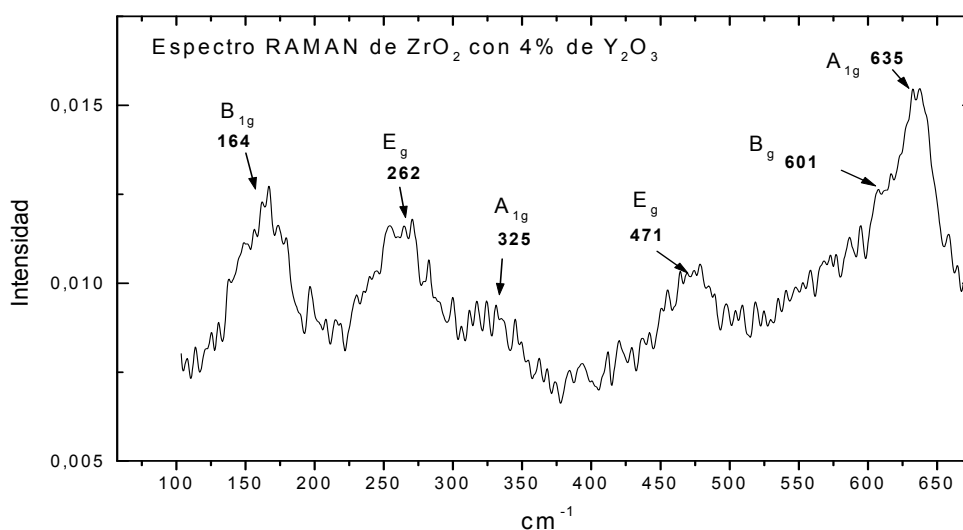


Fig 2: Espectro Raman de nano-partículas de 10 nm de ZrO₂ dopadas con 4%Y₂O₃ en el rango 80-1000 cm⁻¹, con la frecuencia asociada a cada modo vibracional y su asignación por teoría de grupos.

Todos estos valores se encuentran volcados en la Tabla 1. Hay que notar que cada espectro FT-IR mostrado, está en un rango de frecuencias comprendido entre 400 y 1000 cm⁻¹.

Tabla 1: Frecuencias en cm⁻¹ y asignaciones de simetrías a los modos fonónicos activos en IR en el punto Γ para la fase tetragonal.

Modos	Pres. Trabajo	Calc.(a)	Expt.(b)
E_u		152.7	164
		270.5 (LO)	232
A_{2u}		338.5	339
		663.8 (LO)	354
E_u	481(0), 464(2), 465(4), 454(6) (c)	449.4	467
	614	734.1 (LO)	650

(a) G.M.Rignanese, F.Detraux, X.Gonze y A.Pasquarello, Phys. Rev. **B**, **64**, 134301 (2001)

(b) C. Pecharrmán, M. Ocaña y C.J. Serna. J.Appl.Phys. **80**, 3479 (1996).

(c) El número entre paréntesis indica el porcentaje de Y₂O₃ presente en la muestra.

Tabla 2: Frecuencias en cm⁻¹ y asignaciones de simetrías para los modos fonónicos activos en Raman. Para polvos con cristales de ZrO₂ del orden de los 10 nm, con el agregado de un 4% de Y₂O₃.

Modos	Pres. Trabajo	Calc.(a)	Expt.(b)
E_g	164	146.7	149
A_{1g}	262	259.1	269
B_{1g}	325	330.5	319
E_g	471	473.7	461
B_{1g}	601	607.0	602
E_g	635	659.2	648

(a) X. Zhao y D.Vanderbilt, Phys. Rev. **B**, **65**, 75105 (2002)

(b) P.Bouvier y G.Lucazeau, J.Phys. Chem. Solids. **61**, 569 (2000)

El modo A_{1g} presente en el espectro Raman a un frecuencia $\omega=263$ cm⁻¹ podría ser el responsable de la transición de fase de la cúbica a la tetragonal. Los espectros Raman dieron contribución apreciable, sólo en la muestra de 4%, el espectro se muestra en la figura 2, que muestra frecuencias de modos activos

Raman en: $\omega_1=167$, $\omega_2=263$, $\omega_3=471$ y $\omega_4=638$ cm^{-1} , respectivamente. Estos modos activos en Raman se corresponden con las frecuencias calculadas para los modos E_g , A_{1g} , E_g y E_g respectivamente.

Análisis de los espectros:

En la curva correspondiente al espectro IR en la zona de 400-1000 cm^{-1} para las muestras de ZrO_2 puro, (fig.1) se observan un pico marcado en 481 cm^{-1} correspondiente al modo E_u , y otro par de picos débiles, a 580 y 670 cm^{-1} , atribuibles a la posible coexistencia de la fase tetragonal con la monoclinica (Pecharroman et al, Ref. [8] midieron frecuencias de 467, 580 y 672 cm^{-1} , la última de ellas asignada a la monoclinica). En las mediciones de la fase monoclinica, hay que tener en cuenta que la altura de estos últimos dos picos (580 y 672 cm^{-1}) es superior al primero, en contraposición con lo aquí observado. El tercer pico, muy ancho, se correspondería entonces con el valor de 650 cm^{-1} observado en otros trabajos (Ref. [7]) pertenecientes a la fase tetragonal, y en perfecto acuerdo con la asignación tetragonal hallada mediante RX por Lamas et.al. (Ref. [6]) para estos nanocristales en estado puro.

En las curvas correspondientes a los polvos con impurezas agregadas de itrio, se observa que el pico correspondiente al modo $E_u(\text{TO})$ a 481 cm^{-1} presenta un ablandamiento de unos 13 cm^{-1} para un dopado de 2% Y_2O_3 y luego un ablandamiento de 3 cm^{-1} en la curva de 4% Y_2O_3 , y por último, un corrimiento de 11 cm^{-1} en la curva de 6% Y_2O_3 . Estos corrimientos pueden deberse a un incremento de la longitud de los enlaces debido a la expansión de la celda con el incremento del porcentaje de dopantes. A medida que se incrementa el porcentaje de itria también se observa la aparición de un pico a 614 cm^{-1} , este pico se lo puede asociar a la aparición de una fase pseudo-cúbica (recordar que las diferencias entre la tetragonal y cúbica en ZrO_2 son mínimas) en la mezcla, y se corresponde con la frecuencia del modo F_{1u} del grupo $Fm3m$ (Refs.[11-12]). De las muestras medidas, solo fue visible el espectro Raman de las que contienen 4% de Y_2O_3 , mostrado en la Fig. 2. Este comportamiento, creemos se debe al pequeñez del tamaño de grano de las muestras de 0, 2 y 6%, tal lo observado previamente por Merle et al. (Ref. [13]). Los picos de resonancia de la Fig. 2, cuya simetrías son mostradas en la Tabla II, están en buen acuerdo (excepto el pico de 167 cm^{-1} ,) con valores medido por Pecharroman et al. [8]. La forma de esta curva también está de acuerdo con las medidas Raman en muestras con 3% Y_2O_3 realizadas por Hirata et al. [12]

Conclusión

De los valores obtenidos se pudo observar que hay un corrimiento apreciable en la frecuencia del modo $E_u(\text{TO})$, disminuyendo su frecuencia con el aumento del porcentaje de impurezas en la muestra.

También se observa que con el incremento de Y_2O_3 en la muestra, la definición del fonón E_u de 614 cm^{-1} aumenta a pesar de que su frecuencia es prácticamente constante. De los análisis realizados es posible observar que en la muestra pura los nano-cristales de ZrO_2 se encuentran preferentemente en la fase tetragonal, esto puede deberse al hecho que estamos trabajando con cristales del orden de los 10 nm.

Con el incremento de impurezas de Y_2O_3 , los espectros muestran que se estabiliza evidentemente la fase tetragonal y esta fase es la predominante inclusive con el agregado del 6% de Y_2O_3 .

Referencias:

- 1) K. Negita. "Lattice Vibrations and Cubic to Tetragonal Phase Transition in ZrO_2 ". Acta Metall. **37**, N° 1, pp. 313 (1989).
- 2) K. Negita y H. Takao. "Condensations of Phonons at the Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in ZrO_2 ". J. Phys. Chem. Solids. **50**, N°3, pp. 325 (1989).
- 3) A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov y P.E. Quintard. "Lattice-Dynamical Study of the Cubic-Tetragonal-Monoclinic Transformations of Zirconia". Phys. Rev. **B. 55**. 55. 19-22 (1997).
- 4) A.P. Mirgorodsky y B.M. Smirnov. "Strain-Induced Destabilization of Crystals: Lattice Dynamics of the Cubic-Tetragonal Phase Transition in ZrO_2 ". Phys. Rev. **B. 52**. 13. 9111 (1995).
- 5) A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov y P.E. Quintard. "Phonon Spectra Evolution and Soft-Mode Instabilities of Zirconia During the c-t-m Transformation". J. of Physics of Solids. **60**. 985 (1999).
- 6) R.E.Juarez, D.G.Lamas, G.E.Lascalea y N.E.Walsøe de Reza, J. of the European Ceramic Society, **20** (2000) 133; D.G.Lamas et.al. "Retención de la Fase Tetragonal en Polvos Nanocristalinos de ZrO_2 Pura". Congreso CONAMET/SAM (2004).
- 7) G.M.Rignanese, F.Detraux, X.Gonze y A.Pasquarello, Phys. "First-Principles Study of Dynamical and Dielectric Properties of Tetragonal Zirconia". Phys. Rev. **B, 64**, 134301 (2001).
- 8) C. Pecharromán, M. Ocaña y C.J. Serna. "Optical Constants of Tetragonal and zirconia in the Infrared". J.Appl.Phys. **80**, 3479 (1996)
- 9) X. Zhao y D.Vanderbilt, Phys. Rev. **B. 65**, 75105 (2002)
- 10) P.Bouvier y G.Lucazeau, J.Phys. Chem. Solids. **61**, 569 (2000)
- 11) A. Feinberg y C. Perry, J.Phys. Chem. Solids. **42**, 513 (1981).
- 12) T. Hirata, E. Asari y M. Kitajima. "Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO_2 Polymorphs Doped With Y_2O_3 or CeO_2 ". J. of Solids State Chemistry. **110**, 201 (1994).
- 13) Th. Merle, R.Guinebretiere, A.Mirgorodsky y P.Quintard, Phys. Rev. **B. 65**, 144302 (2002).