

ESTUDIO POR ESPECTROMETRÍA DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE La^{3+} EN ZrO_2 OBTENIDAS POR ACTIVACIÓN MECANOQUÍMICA

W. Salgueiro¹, A. Somoza^{1,2}, M. C. Fuertes³ y J. M. Porto López³

¹ IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, B7000GHG Tandil.

² Investigador CICPBA

³ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET-UNMdP

Avda J. B. Justo 4302- B7608FDQ Mar del Plata

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se presenta un estudio de la evolución de soluciones sólidas cúbicas de La^{3+} en ZrO_2 con la temperatura, mediante espectrometría temporal de aniquilación de positrones. Las soluciones sólidas fueron obtenidas por activación mecanoquímica de mezclas $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ en un molino planetario a temperatura ambiente y con tiempos de activación de seis horas. A posteriori, las soluciones fueron tratadas térmicamente durante una hora a temperaturas entre 800 °C y 1400 °C. Haciendo uso de los parámetros característicos de la técnica de espectrometría temporal positrónica (PALS), se analizan los resultados obtenidos en el estudio del material con esta técnica y se discuten en función de estudios previos sobre el mismo material realizados usando difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En ellos se observó que la cristalinidad aumenta entre 850 °C y 1000 °C; a temperaturas superiores, las soluciones sólidas se descomponen produciendo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y ZrO_2 , monoclinico a temperatura ambiente.

A positron lifetime spectroscopy study on La^{3+} in ZrO_2 cubic solid solution evolution with the temperature is presented. The solid solutions were obtained by means of mecanochemical activation of mixtures $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ in a planetary mill at room temperature with six hours of activation time. After the solid solutions were thermally treated at temperatures between 800 °C and 1400 °C for one hour. By means of characteristic positron lifetime technique (PALS) parameters the results are discussed and compared with previous studies carried out using X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (SEM), where an increase of the crystallinity between 850 °C and 1000 °C was found. At higher temperatures, the solid solutions decompose, yielding $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and ZrO_2 , which is monoclinic at room temperature.

I. INTRODUCCIÓN.

El La^{3+} estabiliza al ZrO_2 cúbico en un amplio rango de temperaturas y aumenta la concentración de vacancias aniónicas por sustitución de Zr^{4+} por La^{3+} . La formación de soluciones sólidas (SS) de este tipo requiere que la mezcla de óxidos sea sometida a temperaturas muy altas durante tiempos muy largos. Una alternativa interesante que permite reducir tiempos y temperaturas en la preparación de estas soluciones sólidas es la activación mecanoquímica, que posibilita condiciones más ventajosas con respecto a los métodos convencionales. Autores de este trabajo⁽¹⁾ han aplicado con éxito el método de activación mecanoquímica para obtener SS que fueron caracterizadas por DRX, análisis térmico y microscopía electrónica de barrido, y además analizaron la influencia de tratamientos térmicos sobre las características estructurales de la SS. Estos materiales comprendidos dentro de los cerámicos basados en ZrO_2 tienen amplias aplicaciones tecnológicas debido a sus excelentes propiedades de conducción iónica ya que las soluciones sólidas de cationes aliovalentes ofrecen la posibilidad de controlar la concentración de vacancias aniónicas, y por lo tanto la conductividad, por intermedio de la naturaleza y concentración del soluto. Por ello resulta en la actualidad de sumo interés la investigación de estas soluciones sólidas.

En este trabajo se aplican técnicas positrónicas con el objetivo de obtener mayor información acerca del desarrollo de cristalinidad en las SS cúbicas de La^{3+} en ZrO_2 . Las técnicas positrónicas han sido usadas en el estudio de zirconias⁽²⁾, y en particular la espectroscopía temporal de aniquilación de positrones (PALS) es una importante técnica usada como sonda de huecos subnanométricos en medios porosos tales como zeolitas⁽³⁻⁷⁾. Un positrón inyectado en este tipo de materiales puede aniquilarse siguiendo diferentes procesos. Como positrón libre se puede aniquilar con un electrón en el volumen del material y/o en *voids* o *microvoids* del mismo dando lugar a diferentes tiempos de vida según el sitio de aniquilación. Por otra parte también el positrón puede asociarse con un electrón del medio para formar un estado ligado llamado cuasi-positronio (*q-Ps*)⁽⁸⁾, ya que este estado muestra analogía con el "átomo" de positronio formado por el par electrón-positrón en el vacío. En medios porosos normalmente la distinción explícita entre *q-Ps* y *Ps* no se considera debido a que la influencia del medio puede ser tratada como una perturbación débil de la ligadura electrón-positrón. El *Ps* se forma en el volumen libre del medio poroso en dos estados diferentes: el primero denominado para-Positronio (*p-Ps*, con espines positrón electrón antiparalelos) o estado singulete, con un tiempo de vida de 0.125 ns en el vacío, y el segundo denominado orto-Positronio (*o-Ps*, con espines paralelos) o estado

tripleto, con un tiempo de vida de 140 ns en el vacío; con una relación de probabilidad de formación entre ambos estados de 1 a 3 respectivamente. En la materia condensada el positrón del *o-Ps* se puede aniquilar con otro electrón (de espín opuesto), distinto de su par ligado con el que conforma el "átomo" de positronio mediante un proceso denominado *pick-off*. Como resultado, el tiempo de vida del *o-Ps* se reduce al rango comprendido entre 0.5 a 5 ns^(9,10).

II. EXPERIMENTAL

Las probetas se fabricaron a partir de muestras comerciales de ZrO_2 (monoclínico) y La_2O_3 mezclados en proporción molar 82% de ZrO_2 y 18% de La_2O_3 . De acuerdo a la bibliografía⁽¹¹⁾ la mezcla se encontraría en la zona de estabilidad de la solución sólida cúbica a alta temperatura. La mezcla se activó en un molino planetario Fritsch, modelo Pulverisette 7, en recipientes de ZrO_2 estabilizado, con 7 bolas de 15 mm de diámetro del mismo material, cargando 5g de mezcla en cada recipiente, lo que resultó en una relación de masas de medios moledores a polvo de 15. Las activaciones se hicieron en atmósfera de aire, a 1500 rpm y durante tiempos medidos de hasta 6 horas, con incrementos de 15 minutos, dejando enfriar los recipientes en los entretiempos. En estas muestras, se comprobó por DRX la desaparición de los picos de ZrO_2 y La_2O_3 y la presencia de una banda ancha correspondiente a la SS cúbica.

A posteriori las probetas se sometieron a un tratamiento térmico (TT) de 1 hora a temperaturas entre 600 °C y 1400 °C con incrementos de 100 °C. El análisis de las muestras tratadas mostró que la SS mejora su cristalinidad en el rango de temperaturas 800-1000 °C, y a partir de 1100 °C se descompone formando $La_2Zr_2O_7$ y liberando el exceso de ZrO_2 .

Mediante prensado uniaxial se prepararon probetas adecuadas para mediciones PALS conformadas en pastillas de 1.5 mm de espesor y 1 cm de diámetro.

Se usó un espectrómetro del tipo fast-fast con una resolución (FWHM) de 275 ps y una fuente emisora ~20 μ Ci fabricada depositando $^{22}NaCl$ en solución sobre kapton de 7.5 μ m de espesor colocada entre dos probetas idénticas del material a estudiar. La función respuesta del espectrómetro se evaluó mediante el programa de uso estándar RESOLUTION⁽¹²⁾. Bajo cada espectro se acumuló un área de aproximadamente 3×10^6 eventos. Los espectros se analizaron con los programas POSITRONFIT⁽¹²⁾ y LT⁽¹³⁾ habiéndose obtenido un buen acuerdo entre los resultados obtenidos a partir del análisis con ambos programas. Más detalles experimentales pueden encontrarse en las ref.^(14,15).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el análisis de los espectros temporales se obtienen distintas componentes de tiempo de vida τ_i con intensidades asociadas I_i que representan el peso con que dichas componentes temporales contribuyen al espectro analizado, dentro de ese marco el parámetro estadístico de análisis más confiable es la vida media $\langle \tau \rangle = \sum_i \tau_i I_i$. En el análisis de probetas con TT de hasta 1000 °C se obtuvo una descomposición de los espectros temporales de aniquilación con parámetros libres en tres componentes

(τ_i , $i=1-3$) con un muy buen parámetro de ajuste ($0.9 \leq \chi^2/f \leq 1.2$). De las componentes temporales obtenidas la más larga $\tau_3 = (4.0 \pm 0.3)$ ns se encuentra dentro del rango característico de la aniquilación del *o-Ps*⁽⁸⁻¹⁰⁾. Por ello, como es usual en este tipo de análisis, los espectros se reanalizaron fijando τ_3 en el valor promedio obtenido y por lo tanto no se la considera en el cálculo de la vida media en el volumen del material. Por otra parte en el análisis de los espectros correspondientes a probetas con TT entre 1100 °C y 1400 °C se obtuvo una descomposición de los espectros con dos componentes temporales en un análisis libre. En la figura 1 se presentan las componentes de tiempo de vida obtenidas para todas las temperaturas de TT estudiadas como así también para probetas sin TT. Se observa que la vida media $\langle \tau \rangle$ exhibe un valor inicial de 275 ps en probetas sin TT. Con la aplicación del primer TT (600 °C), $\langle \tau \rangle$ muestra un leve incremento hasta 285 ps. Posteriormente, para temperaturas de TT mayores, $\langle \tau \rangle$ disminuye en forma monótona hasta alcanzar un valor constante de 203 ps a TT entre 1200 °C y 1400 °C. Asimismo se observa que la componente de tiempo de vida τ_2 aumenta progresivamente desde 565 ps en probetas sin TT hasta 1 ns en probetas con TT 1200 °C. A temperaturas mayores τ_2 crece con el incremento de la temperatura hasta alcanzar un valor de 1.8 ns a 1400 °C. La componente de tiempo de vida τ_1 exhibe un valor inicial de 245 ps en probetas sin TT y el mismo valor con el primer TT (600 °C). Con el incremento de la temperatura, τ_1 disminuye gradualmente hasta alcanzar un *plateau* ($\tau_1 = 203$ ps) a temperaturas de TT entre 1200 °C y 1400 °C.

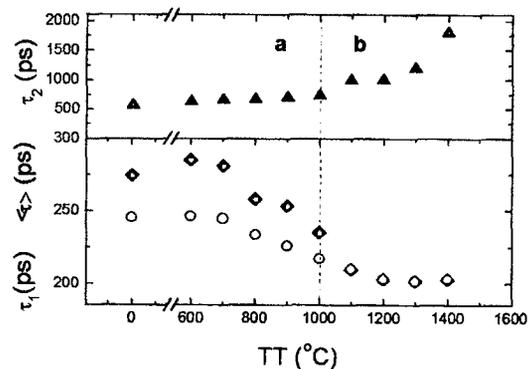


Figura 1. Tiempos de vida τ_i , $i=1,2$ y vida media $\langle \tau \rangle = \sum \tau_i I_i$ en función de la temperatura de tratamiento térmico de las probetas obtenidos en la descomposición de los espectros PALS. (El error relativo asociado a τ_1 y τ_2 es menor que el 2%).

En la figura 2 se presentan las intensidades I_1 e I_2 ($I_3=100\%-I_1-I_2$) en función de la temperatura de tratamiento térmico. Se observa que I_2 exhibe un valor inicial de 9.1% para probetas sin TT y 10.2% para el primer TT (600 °C). Con el incremento de la temperatura de TT I_2 disminuye hasta 1% a 1200 °C y se mantiene constante hasta temperaturas de TT de 1400 °C. En lo que respecta a la intensidad asociada a la componente más larga I_3 , resulta que ésta es menor que 1.5 % en todo el rango de temperaturas estudiado.

Los resultados se pueden dividir en dos grupos: los correspondientes a TT por encima de 1000 °C (b), consignados en la figuras 1 y 2 a la derecha de la línea de

trazo, y los obtenidos a temperaturas menores (a), consignados a la izquierda de la línea de trazo de referencia. Del análisis de los resultados mostrados en la parte b) de las figuras 1 y 2 en donde los espectros fueron resueltos satisfactoriamente en dos componentes temporales se concluye que los mismos pueden atribuirse a que para TT de 1 h la SS comienza a descomponerse⁽¹⁾ a temperaturas de aproximadamente 1100 °C formando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y ZrO_2 . El crecimiento de la segunda componente τ_2 da cuenta de la completa descomposición de la SS hacia zirconato de lantano a temperaturas del orden de 1200 °C. Dicho aumento estaría asociado a un aumento de volumen de los sitios donde se aniquilan los positrones. Estos sitios podrían identificarse con los vacíos existentes en los aglomerados de partículas, con tamaños del orden del micrón. En los tratamientos térmicos, dichos vacíos tienden a coalescer, aumentando su tamaño y disminuyendo su número.

Por otra parte, la evolución de la componente predominante τ_1 caracterizaría los cambios estructurales experimentados por la SS.

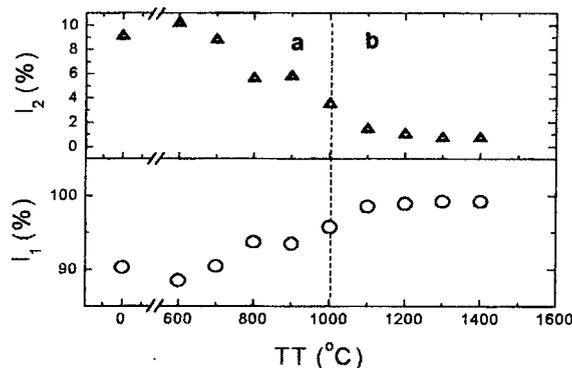


Figura 2. Intensidades I_1 e I_2 ($I_3 = 100\% - I_1 - I_2$) asociadas a los tiempos de vida τ_1 y τ_2 presentados en la figura 1. (El error relativo asociado a las mediciones es menor que el 2%).

En el grupo de resultados identificado como a), el cual como ya se ha dicho corresponde a espectros resueltos en tres componentes temporales en todo el rango de temperaturas estudiado, se observa que la componente temporal más larga (τ_3) se encuentra en un tiempo de vida del orden de los 4 ns y una intensidad asociada $< 1.5\%$. Esta componente larga puede ser atribuida a la aniquilación de *o*-Ps en poros. Por otra parte los tiempos de vida de la componente intermedia ($0.5 \text{ ns} \leq \tau_2 \leq 1 \text{ ns}$) indican que puede ser atribuida a trampas positrónicas de dimensiones típicas de los *microvoids*⁽³⁾. Con el progresivo desarrollo de la cristalinidad que se produce a partir del primer TT (600 °C) y que se acentúa a partir de 800 °C, el incremento de τ_2 estaría dando cuenta de un crecimiento en el tamaño de los *microvoids*, pero por otra parte estos disminuirían en cantidad como resulta de la observación del fuerte decremento de la intensidad I_2 .

Finalmente, en el rango total de temperaturas estudiado, la componente de tiempo de vida más corta (τ_1) puede atribuirse a la aniquilación en el volumen del material, en dos condiciones diferentes: (1) hasta 1000 °C, la SS adquiere un mayor orden cristalino, manteniendo la simetría cúbica y disminuyendo el tamaño de los huecos al mejorarse el empaquetamiento atómico; (2) a

temperaturas de 1100 °C y superiores, la SS se transforma en $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, de estructura piroclórica, más ZrO_2 monoclinico. Finalmente cuando se alcanza el *plateau* alrededor de 1200 °C, los cristales están bien desarrollados, con los cationes distribuidos en sitios específicos de la red, y τ_1 alcanza un valor constante de 203 ps. Así, esta componente caracterizaría los diferentes estados del material partiendo de la SS desordenada en probetas sin TT, para luego disminuir su valor en forma proporcional con el progresivo desarrollo de la cristalinidad y la transformación en zirconato de lantano.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se mostró que, a través de la importante variación observada en ciertos parámetros positrónicos: vida media (desde 285 ps para TT a 600 °C hasta 203 ps para TT entre 1200 y 1400 °C) y de la componente de tiempo de vida más corto τ_1 (que varía desde 245 ps, en probetas sin TT, hasta 203ps en probetas con TT entre 1200 y 1400 °C), la técnica de aniquilación de positrones resulta ser una sonda muy adecuada para el estudio de soluciones sólidas de La^{3+} en ZrO_2 obtenidas por activación mecanoquímica. Se obtuvo información acerca del desarrollo de la cristalinidad de las soluciones sólidas al someter las mismas a tratamientos térmicos a temperaturas moderadas para este tipo de materiales (menores que 1100 °C).

Además, de los estudios realizados se desprende que las componentes de tiempo de vida τ_2 (que varía entre 565 ps y 1.8 ns, y $\tau_3 = (4.0 \pm 0.3) \text{ ns}$, brindarían información sobre la presencia y posible evolución de *microvoids* y de poros, respectivamente. En este último caso, se pudo concluir que los poros presentes tendrían una muy pequeña fracción de volumen asociada.

Dada la relevante información obtenida se encuentran en desarrollo investigaciones más detalladas en este material.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP/BID N°4318/97), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N° 0192/97), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, y Secretaría de Ciencia y Técnica (UNCentro), Argentina.

REFERENCIAS

- 1- M. C. Fuertes y J. M. Porto López, Acta Anual de la Sociedad Argentina de Materiales 2001, aceptado para su publicación.
- 2- J. Fradin, T. Thomé, R. Grynszpan, L. Thomé, W. Anwand and G. Brauer. Mater. Sci. Forum 363-365, 514 (2001)
- 3- Zs. Kajcsos, G. Duplâtre, L. Liszky, K. Lázár, L. Lohonyai, G. Pál-Borbély, H. K. Beyer, P. Caultet and J. Patarin, Mater. Sci. Forum 363-365, 238 (2001)
- 4- H. Nakanishi and Y. Ujihira. J. Phys. Chem 86, 4446 (1982).
- 5- O. E. Mogensen. Positron Annihilation in Chemistry. (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- 6- L. Liszky, Zs. Kajcsos, G Duplâtre, K. Lázár, G. Pál-Borbély and H. K. Beyer. Mater. Sci. Forum 363-365, 377 (2001).
- 7- K. Stüvegh, G. Vankó, A. Domján and A. Vértes. Mater. Sci. Forum 363-365, 266 (2001).
- 8- A Dupasquier, en: "Positron Solid State Phys". Eds. W Brandt and A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1983) p 510.
- 9- G. Dlubek, H. M. Fretwell and M. A. Alam, Macromol. 33, 187 (2000).
- 10- S. J. J. Tao, Chem. Phys 56, 5499 (1972).
- 11- A. Rouanet. Rev. Hautes Temp. Réfract. 8, 161 (1971).
- 12- P. Kirkegaard, N. J. Pedersen and M. Eldrup, PATFIT Program Riso-M-2740, RNL, Roskilde, Denmark (1989).
- 13- J. Kansy, Nucl. Instr. Meth A 374, 235 (1996).
- 14- W. Salgueiro, S. Goyanes, A. Somoza, I. Mondragon, A. J. Marzocca y G.H Rubiolo. Anales AFA 11, 179 (2000).
- 15- A. J. Marzocca, S. Cerveny, W. Salgueiro, A Somoza y L. Gonzalez. Phys Rev E 65, 21801-1 (2002).