

EFFECTOS DE LA DISTORSION SOBRE LOS ESPECTROS INFRARROJO DE PEROVSKITAS DOBLES A_2CoWO_6 con A = Ca, Sr, Ba

Marta Susana Augsburger, Carlos Alberto López, José Carmelo Pedregosa

INTEQUI-Área de Química General e Inorgánica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700-San Luis, Argentina, e-mail: saugs@unsl.edu.ar

RESUMEN

Introducción

El estudio de materiales cerámicos ha adquirido gran importancia en los últimos tiempos ya que presentan propiedades de magnetorresistencia, multiferroicidad o conducción iónica aplicables en el campo de la computación, espín trónica y en Celdas de Combustible de Oxido Sólido (SOFC). En este sentido hemos estado trabajando en nuestro grupo desde hace algunos años con resultados satisfactorios en perovskitas dobles obtenidas a elevadas temperaturas. Generalmente las estructuras de estas fases son resueltas por difracción de rayos X o de neutrones y también por estudios de microscopía electrónica. En este trabajo se presenta un análisis por espectroscopia infrarroja de la familia A_2CoWO_6 con A = Ca, Sr, Ba con el objeto de corroborar datos estructurales por una metodología mas sencilla y establecer la influencia de distorsiones y desordenes sobre los espectros.

Resultados y Discusión

Síntesis

Se prepararon por reacción al estado sólido como polvos policristalinos A_2CoWO_6 (A=Ca, Sr y Ba). Se mezclaron íntimamente cantidades estequiométricas de ACo_3 (A = Ca, Sr y Ba), $CoCO_3$ y WO_3 colocándose en una cápsula de platino y luego fueron tratadas al aire hasta una temperatura final de 1000°C. El proceso de la reacción fue seguido por difracción de rayos X (DRX).

Estructura

Las estructuras cristalinas de estas perovskitas dobles fueron confirmadas mediante la realización de diagramas de polvo DRX a temperatura ambiente y el correspondiente refinamiento por el método de Rietveld usando el programa FULLPROF. Los resultados fueron coincidentes con los obtenidos para estas fases en un reciente trabajo nuestro [1].

La Tabla 1 incluye los datos cristalográficos, distancias y ángulos principales en estas redes y la Figura 1 muestra un esquema para cada una de las tres estructuras. La distorsión es diferente en cada una; en la fase de Ca ($P21/n$) es bastante considerable debido al pequeño tamaño de este catión, en la de Sr ($I4/m$) con mayor radio es moderada. Por esta razón, los octaedros CoO_6 y WO_6 presentan "tilt" para optimizar las distancias de enlace Ca(Sr)-O. La fase $Ba_2B'WO_6$ ($Fm-3m$) no presenta una estructura distorsionada y los octaedros no presenta "tilt".

Tabla 1. Datos cristalográficos de A_2CoWO_6 con $A = Ca, Sr, Ba$

	Ca_2CoWO_6	Sr_2CoWO_6	Ba_2CoWO_6
Sistema	Monoclínico	Tetragonal	Cúbico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$I4/n$	$Fm\bar{3}m$
Parámetros de celda	$a = 5,4241(2) \text{ \AA}$ $b = 5,5800(3) \text{ \AA}$ $c = 7,7127(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90,240(2)^\circ$ $V = 233,44(2) \text{ \AA}^3$	$a = b = 5,5806(5) \text{ \AA}$ $c = 7,9818(7) \text{ \AA}$ $V = 248,27(4) \text{ \AA}^3$	$a = b = c = 8,1017(2) \text{ \AA}$ $V = 531,78(2) \text{ \AA}^3$
$\langle W-O \rangle$ (Å) "tilt"	1,920	1,919	1,925
promedio	14,8°	4,8°	0°
Impurezas (< 1,5%)	$CaWO_4$	$SrWO_4$	Ba_2WO_5 y BaO

Espectros FTIR de las fases A_2CoWO_6

Las fases sintetizadas A_2CoWO_6 donde $A = Ca, Sr, Ba$ se caracterizaron por espectroscopia infrarroja entre 1000 y 200 cm^{-1} y se realiza una asignación de los modos vibracionales de la especie WO_6 . En la Figura 2 se presentan los espectros para estas perovskitas dobles y en Tabla 2 la asignación propuesta.

Las estructuras cristalinas de las perovskitas dobles $A_2(B'B'')O_6$ presentan en sus redes tres poliedros diferentes AO_{12} , $B'O_6$ y $B''O_6$. El orden-desorden catiónico de las mismas está dado por el intercambio estadístico que pueda darse entre B' y B'' en sus respectivos sitios, tal lo analizado en el estudio estructural de estas fases. Las uniones B-O (hexacoordinadas) involucrando cationes de cargas entre $2+$ y $6+$ son indiscutiblemente más fuertes que aquellas correspondientes a la unión $A(II)-O$ (12-coordinada). De aquí podemos inferir que los octaedros BO_6 considerados como unidades aisladas serán los dominantes en el comportamiento vibracional. En algunos casos, si las cargas y/o masas de B' y B'' son muy diferentes, puede ser posible hacer alguna diferenciación entre los vibradores $B'O_6$ y $B''O_6$.

Las bandas que aparecen en los espectros de perovskitas de estas estequiometrías corresponden a los modos internos de los octaedros $B''O_6$, donde $B'' = W$ (altamente polarizante). Las vibraciones internas, considerando simetría de ion libre, para la geometría octaédrica son:

$$v_1 (\chi A_{1g}) + v_2 (\chi E_g) + v_3, v_4 (\chi 2F_{1u}) + v_5 (\chi F_{2g}) + v_6 (\chi F_{2u}) \quad (1)$$

Un análisis más riguroso implica considerar la simetría del sitio donde la cantidad de bandas esperadas no es la misma para cada una de las estructuras estudiadas. Esta situación por lo general no es observada en este tipo de perovskitas.

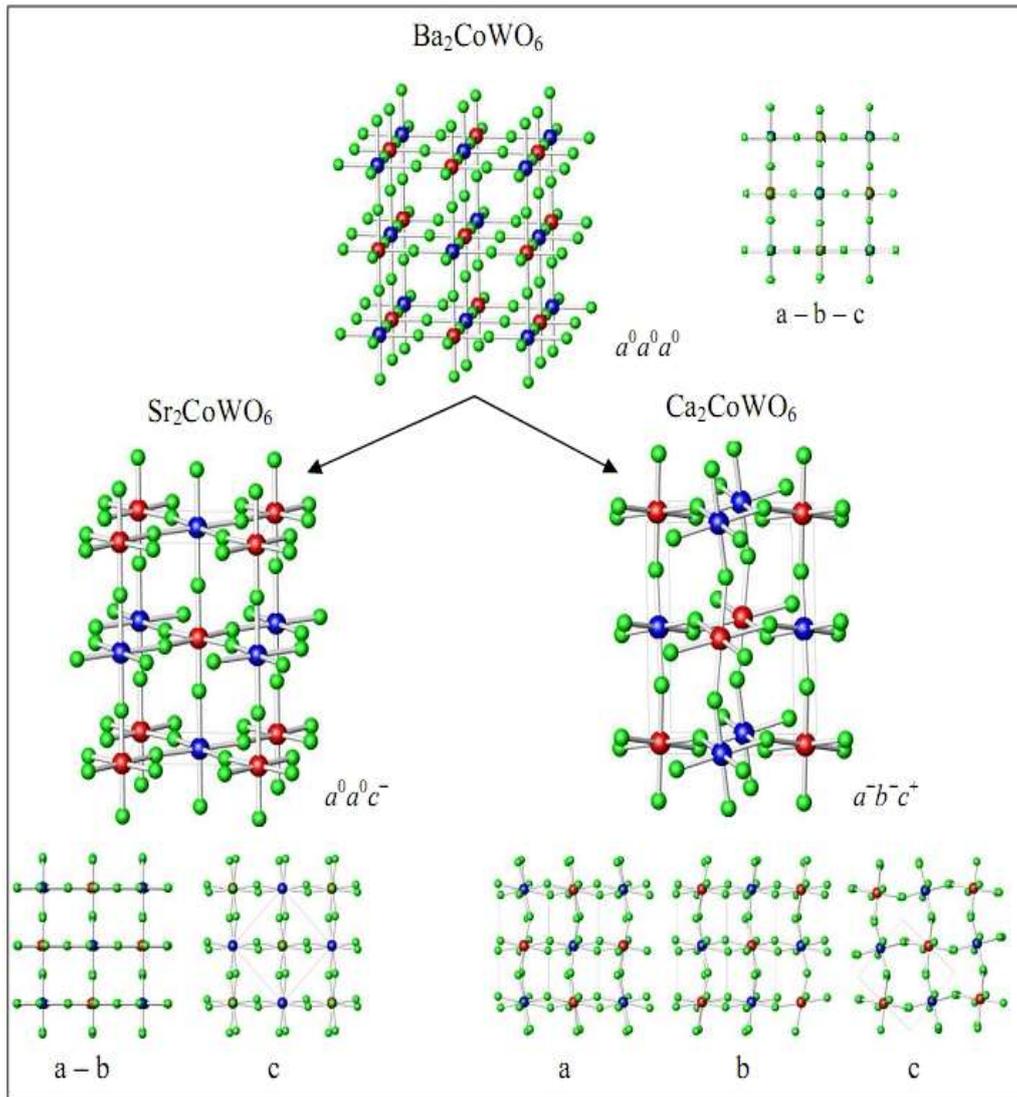


Figura 1. Esquema de las estructuras monoclinica $P21/n$ para la fase de Ca, tetragonal $I4/m$ para la de Sr y cúbica $Fm\bar{3}m$ para la de Ba

Los modos A_{1g} , E_g y F_{2g} (ν_1 , ν_2 y ν_5) son activos en Raman, mientras que los dos modos F_{1u} (ν_3 y ν_4) son activos en infrarrojo. El modo F_{2u} (ν_6) es inactivo en ambas espectroscopias.

El análisis de estos espectros FTIR muestra los dos modos antisimétricos triplemente degenerados ν_3 (estiramiento) y ν_4 (deformación angular) esperados para los octaedros $\text{B}''\text{O}_6$ en la red, que aparecen en los intervalos 680-600 y 400-300 cm^{-1} respectivamente. Estos valores son coincidentes con los obtenidos para estructuras semejantes en perovskitas dobles sustituidas.

Los modos de estos octaedros se presentan como bandas intensas, anchas y sin desdoblamientos adicionales esperables por ruptura de la degenerancia debido a la disminución de simetría en la red. Sin embargo, deconvolucionando las bandas se infiere la frecuencia donde aparecen las componentes predecibles de cada modo. Tanto el desorden catiónico como las distorsiones en la red influyen sobre el ancho de banda.

Tabla 2: Frecuencias de los modos ν_3 y ν_4 . Los valores indicados con asterisco son obtenidos por deconvolución.

Fase	Sistema(G.E.)	$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	$\nu_4(\text{cm}^{-1})$
Ba_2CoWO_6	Cúbica ($Fm\bar{3}m$)	≈ 620	≈ 360
Sr_2CoWO_6	Tetragonal ($I4/m$)	674* 637*	≈ 375
Ca_2CoWO_6	Monoclínica ($P2_1/n$)	717* 637* 570*	≈ 370

Conclusiones

La espectroscopia infrarroja resulta muy útil para caracterizar perovskitas dobles. En los casos aquí estudiados se observan los desdoblamientos esperados por simetría del sitio mediante deconvolución y el ancho de banda presenta una correlación directa con la distorsión estructural observada en estas redes por difracción de rayos X.

Referencias

- [1] C.A. López, M.E. Saleta, J. Curiale, R.D. Sánchez, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1159.

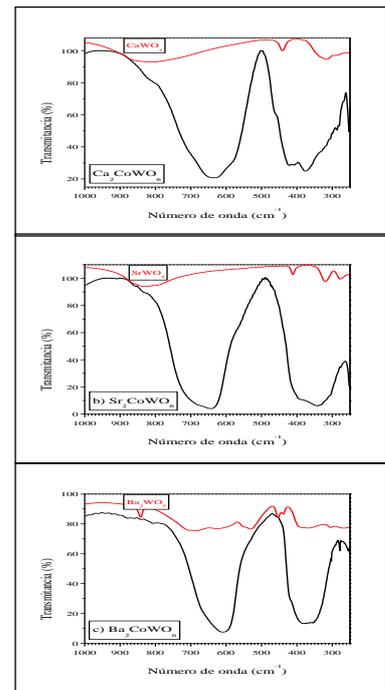


Figura 2. Espectros FTIR de las perovskitas A_2CoWO_6