

CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL E ELÉTRICA DE PEROVSKITAS $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_6$ (COM $\text{B}'' = \text{Nb}, \text{Ta}$ E W)

D. C. SILVA¹, H. N. A. MOURA¹, D. M. MORAES¹ e E. N. SILVA²

¹ Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e suas Tecnologias,
Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e suas Tecnologias,
Departamento de Física

E-mail para contato: dennys.correia@hotmail.com

RESUMO – Nos últimos anos, pesquisadores e cientistas tem se dedicado mais ao estudo de materiais inorgânicos, em particular aos óxidos denominados perovskitas, devido ao seu aproveitamento tecnológico. A análise de suas propriedades tem sido feita por diversas técnicas, entre estas podemos citar as espectroscopias Raman e de Infravermelho, que se mostram muito sensíveis às mudanças na estrutura desses óxidos. Baseado nisto, este trabalho apresenta o estudo de fônons à temperatura ambiente das perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{WO}_6$ (CMWO), $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{TaO}_6$ (CTWO) e $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{NbO}_6$ (CMNO), por meio das técnicas de espalhamento Raman e transmitância de Infravermelho. Ambos os compostos cristalizam em um sistema monoclinico com grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$, com $Z = 2$. Os espectros Raman e infravermelho são interpretados por meio da análise do grupo fator em termos do grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$. Também foram reportados os modos vibracionais de estiramento e dobramento do $\text{B}'' - \text{O}$. Os espectros observados são muito semelhantes ao do protótipo cúbico de estrutura perovskitas dupla indicando que as fases em estudo resultam de pequenas distorções da célula cúbica. Observa-se também uma banda inesperada nos espectros Raman de ambos materiais. Foi sugerido que essa banda adicional seria resultado da desordem ocupacional dos sítios do cátion B, que é evidenciada nas duas fases.

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos denominados perovskitas possuem propriedades físicas e aplicabilidade que têm chamado bastante atenção da comunidade científica, o que se reflete no número de publicações e citações que tem crescido a cada ano a cerca desse tema. Muitas dessas propriedades são encontradas em perovskitas do tipo $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, como exemplos temos $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$, que apresenta magnetização em sua fase ordenada (PADHAM et al., 2009) e $\text{La}_2\text{B}'\text{MnO}_6$ ($\text{B}' = \text{Co}$ e Ni), que possuem propriedades dielétricas a altas temperaturas, além de substancial efeito magneto resistivo e magnetoelétrico (ROGADO et al., 2005). Em geral tais propriedades estão associadas à substituição, ordem e desordem dos íons, defeitos e distorções da rede cristalina. Outra estequiometria de bastante interesse é a do tipo $\text{A}_3\text{B}'_2\text{B}''\text{O}_9$ que pode assumir a forma anterior através da fórmula geral $\text{A}_2\text{B}'_{1,33}\text{B}''_{0,66}\text{O}_6$. Podemos citar, como exemplo a $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$, que possui propriedades ferromagnéticas para temperaturas abaixo de 55 K (FRANCO et al., 2012) e $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$, que apresenta magnetoeletricidade (INANOV et al., 2007). Dada a importância das perovskitas, contudo do manganês, propomos

neste trabalho caracterizar vibracionalmente e eletricamente as perovskitas duplas $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_6$, (com $\text{B}'' = \text{Nb}$ e W).

Os compostos da família das perovskitas constituem um desafio para os pesquisadores pelas estruturas oferecerem sutis variações estruturais e pela mudança ocorrida nas propriedades físicas quando são feitas mudanças por manipulações químicas. Vários compostos dessa família têm sido aplicados como transdutores piezoelétrico e piroelétrico, matriz de lasers, cerâmicas transparentes, chaveadores eletro-ópticos, geradores de segundo harmônicos e etc. As várias maneiras de manipulação, através de substituição de átomos na estrutura das perovskitas, conferem-lhes uma imensa variedade de aplicações e torna equivocado o pensamento de que as propriedades estruturais e geometria das redes são suficientes para determinar definitivamente as propriedades de um composto, sem levar em consideração a base de átomos constituintes. Outras aplicações, tais como combustão do metano, acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos e oxidação da amônia, evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskitas.

Portanto, os objetivos a serem alcançados com este trabalho consistiram em caracterizar vibracionalmente uma família de compostos com estrutura perovskita $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_6$, (com $\text{B}'' = \text{Nb}$, Ta e W) com propriedades dielétricas e ou multiferroicas, por meio das técnicas de espalhamento Raman e transmitância de infravermelho, à temperatura ambiente, a fim de obter informações a respeito do grau de desordem dos mesmos.

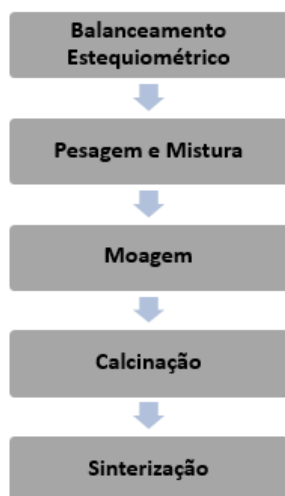
2. METODOLOGIA

2.1. Síntese do $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{W}$, Nb)

A síntese dos compostos estudados neste trabalho foi inteiramente realizada na Faculdade de Química, Bioquímica e Farmácia da Universidad Nacional de San Luis (Argentina), pelos pesquisadores (professores e estudantes de pós-graduação) José Pedregosa, Maria del Carmen Viola, M. S. Augsburg, Sebastian Larregola, Ruben Pinacca e Carlos López, pertencentes à referida instituição. A técnica utilizada foi de síntese pelo método cerâmico, cujas etapas são mostradas na Figura 1.

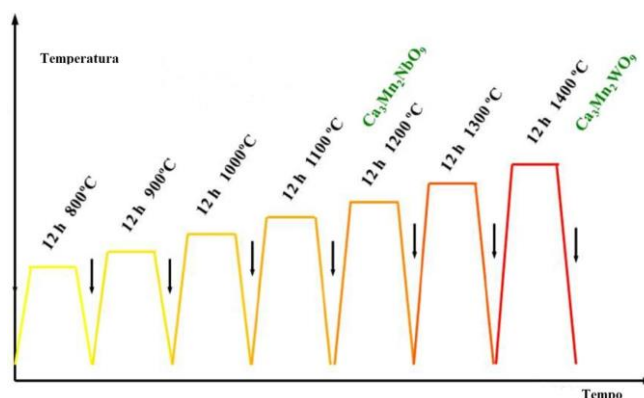
Na síntese dos materiais utilizou-se como reativos o CaCO_3 , MnCO_3 e WO_3 (ou Nb_2O_5). As quantidades destes reativos foram misturadas e moídas num almofariz de ágata e calcinados em etapas distintas, a partir de 800°C para amostra contendo nióbio e 1100°C para a que contém tungstênio, 100°C foi incrementado à temperatura a cada nova calcinação. A Figura 2 mostra o esquema de tratamento térmico seguido durante o processo de síntese. Em cada etapa realizou-se a moagem das amostras, o progresso da reação foi monitorado por difração de raios x, onde também pode-se observar as temperaturas necessárias para alcançar as fases livres de impureza, que foram respectivamente 1400°C e 1100°C para $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{W}_{0,66}\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{Ta}_{0,66}\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_6$.

Figura 1 - Diagrama de síntese por reação de estado sólido



As primeiras tentativas de obter as estruturas das novas fases se deram por difração de raios x. A partir da análise dos raios iônicos como Ca^{2+} (1,34 Å), Mn^{4+} (0,53 Å), Nb^{5+} (0,64 Å), W^{6+} (0,60 Å) chegou-se aos seguintes valores para os fatores de tolerância: 0,956 e 0,968 para os sistemas $\text{Ca}_2[\text{Mn}^{3+}]_{1,33}\text{W}_{0,66}\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2[\text{Mn}^{3+/4+}]_{1,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_6$, respectivamente. Nestes, quando o íon A é divalente e B' é hexavalente o íon B' deve ser trivalente. Contudo isto pode ser modificado se usarmos como B'' um íon pentavalente, isto induz um estado de valência mista para B' (+3/+4).

Figura 2 - Esquema de tratamento térmico realizado durante o processo de síntese. Fonte: Galasso (1990).



2.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Raman

Os espectros no IV foram obtidos tanto no modo absorção quanto no modo reflexão, porém, uma vez que não é fácil medir espectros de transmissão de materiais que apresentam absorções intensas, a técnica de refletância especular foi mais apropriada e frequentemente aplicada. A natureza da radiação refletida depende da natureza do feixe incidente, bem como das propriedades ópticas dos meios em questão. Assim, podem-se utilizar dados de refletância para se determinar as propriedades ópticas das substâncias de interesse do espectroscopista, se

as características do processo de reflexão são bem entendidas. Contudo, as constantes ópticas não puderam ser identificadas a partir das características estruturais das curvas de refletância especular. Para tal fim, contou-se com análises matemáticas complexas para a obtenção de dados tanto qualitativos quanto quantitativos.

Já a espectroscopia Raman teve como base o espalhamento provocado por um material quando uma radiação incide no mesmo. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é igual à energia de vibração da molécula. Ao relacionar a diferença da intensidade da luz espalhada com o deslocamento da frequência ou do número de onda, obtém-se um espectro Raman. Este efeito Raman surge quando um fóton incide na molécula e interage com o dipolo elétrico da molécula. Em termos clássicos, a interação pode ser vista como uma perturbação do campo elétrico da molécula.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tomando como parâmetro a Figura 3a na análise dos resultados, de acordo com a literatura, observa-se nos respectivos gráficos as vibrações de fônons de cada técnica então discutidas no trabalho. Nota-se o porquê das duas técnicas serem complementares: a refletividade do infravermelho destaca os modos ν_3 , ν_4 e ν_6 , enquanto a espectroscopia Raman detectou os modos ν_1 , ν_2 e ν_5 . Se compararmos, por exemplo, com os resultados no Raman de uma estrutura cúbica (Figura 4), nota-se diferenças entre os níveis energéticos.

Nas estruturas monoclinicas analisadas, a ligação W-O é predominantemente mais forte que outras ligações como Ta-O e Nb-O. Isso ocorre devido à valência dos elementos: enquanto o W apresenta estado de oxidação +6, Ni e Ta possuem estados de oxidação +5, ou seja, o W possui maior capacidade de manter a ligação com O mais forte, exibindo um maior pico de energia durante a incidência de feixes e a vibração fônica. Se focarmos nas diferenças energéticas entre Ni e Ta, mesmo eles tendo o mesmo estado de oxidação, outros parâmetros podem ser analisados: o raio atômico, a energia de ionização... parâmetros que podem aumentar ou diminuir a resposta das ligações.

O modo ν_1 (A_{1g}) por si só mostra que as ligações B', B'' e O são os pontos predominantes da análise ministrada, onde os próprios outros modos e a Figura 3 levam a essa conclusão, ou seja, são essas ligações que respondem a ambas as espectroscopias. As duas técnicas funcionam, IV e Raman, no dipolo induzido e na polarizabilidade. Pode-se então ver as técnicas em ação nas ligações B', B'' e O. Convém destacar também a adição de Ni na perovskita $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ni}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (50% de Ni e 50% de W).

Comparando com a perovskita com W puro de maior ν_1 , o pico é menor. Isso acontece porque metade da rede foi preenchida com Ni de ligação energética menor. Trata-se então de uma análise de quantidades de perovskitas e não apenas de uma, as técnicas medem todo um conjunto e agrupam em resultados característicos. O mesmo acontece com $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ta}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (50% de Ta e 50% de W).

Figura 3 – (a) Espectros Infravermelhos das perovskita $\text{Ca}_2\text{MnB}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$) e $\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5}\text{O}_6)$, WNb , WTa , NbTa e (b) Espectros Raman das perovskita $\text{Ca}_2\text{MnB}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}$) e $\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5}\text{O}_6)$, WNb , WTa , NbTa .

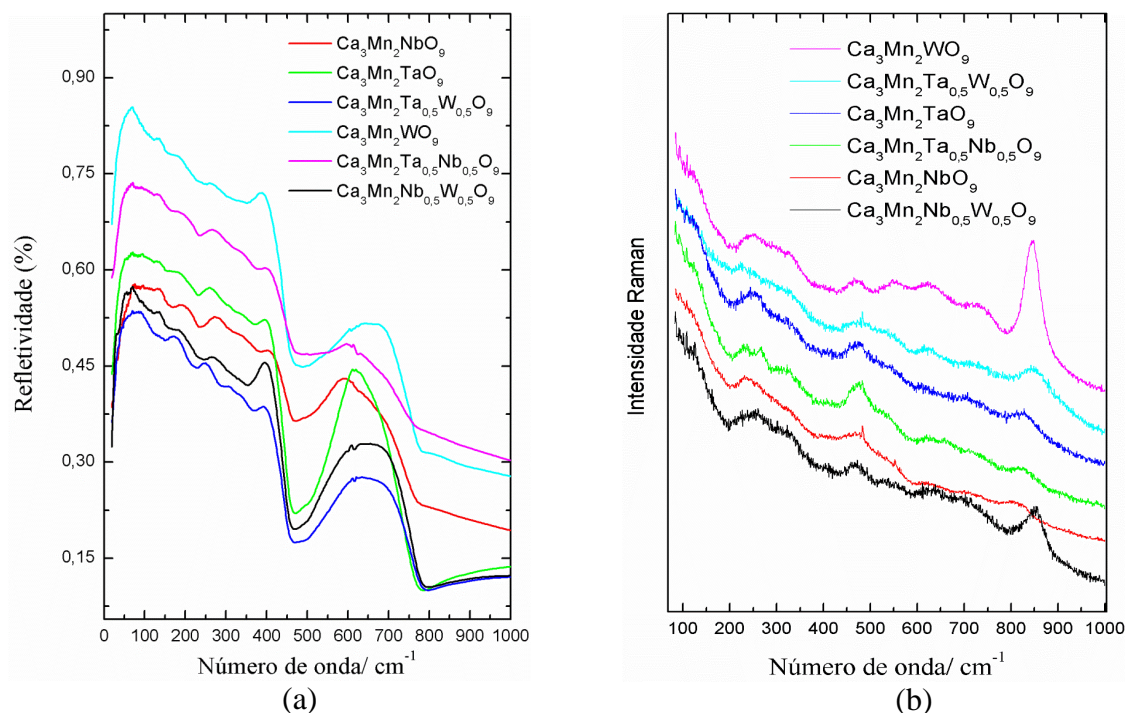
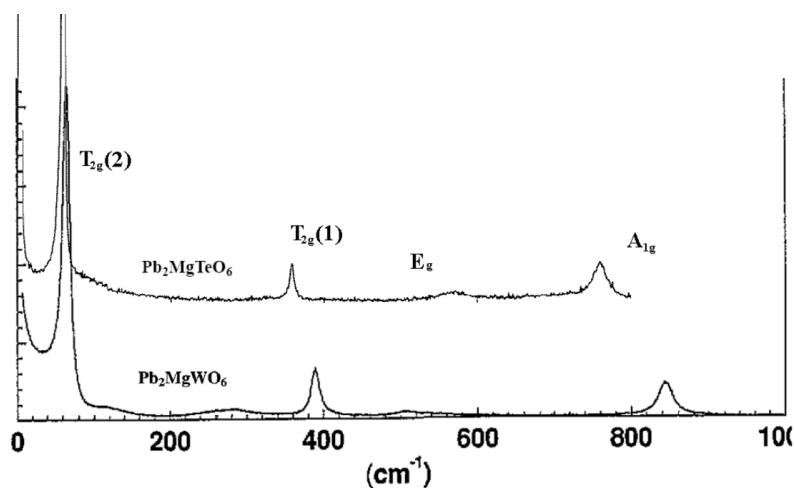


Figura 4 - Espectros Raman das perovskitas cúbicas $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ e Pb_2MgWO_6 .



4. CONCLUSÃO

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades ótica, elétrica e magnética. A análise mostrou-se de real importância para a obtenção e coleta de dados que levem a possível descoberta ou melhoramento de já evidenciadas propriedades das perovskitas, uma vez que as mesmas se encontram no ápice do enriquecimento de estudo e pesquisa. As aplicações são incontáveis, e suas propriedades possuem também natureza

quântica, área que em si já carrega muitas incógnitas, incertezas e descobertas futuras. Não seria diferente com as perovskitas, regidas por leis quânticas em suas mais profundas raízes e que levam ao melhoramento do padrão de síntese a aplicações.

5. REFERÊNCIAS

- PADHAM, P.; LeCLAIR, P.; GUPTA, A.; SUBRAMANIAN, M. A. e SRINIVASAN, G. Magnetodielectric effect in $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ - $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ superlattices. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 21, n.30, p. 306004, 2009.
- ROGADO, N. S.; LI, J.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor: $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. *Advance Materials*. v. 17, n. 18, p. 2225-2227, 2005.
- FRANCO, D. G.; FUERTES, V. C.; BLANCO, M. C.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T.; SÁNCHEZ, R. D.; CARBONIO, R. E. Synthesis, structure and magnetic properties of $\text{La}_3\text{Co}_2\text{SbO}_9$: A double perovskite with competing antiferromagnetic and ferromagnetic interactions. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 194, p. 385-391, 2012.
- INANOV, S. A.; NORDBLAD, P.; ERIKSSON, S.-G.; TELLGREN, R.; RUNDLOF, H. The magnetoelectric perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$: An insight from magnetic measurements and neutron powder diffraction. *Material Research Bulletin*. v. 42, n. 4, p. 776-789, 2007.
- GALASSO, F.S. Perovskite and High Tc Superconductors. *New York: Gordon and Breach Science Publisher*, 1990.