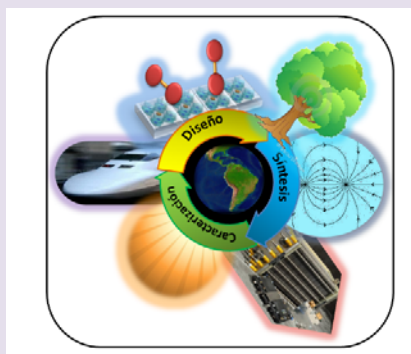


Minerales

Hablemos de Perovskitas

Cuando el mineral CaTiO_3 fue bautizado Perovskita, en honor del mineralogista Lew A. Perowski, probablemente nadie imaginaba que sería el primer miembro de una vasta familia de minerales naturales y sintéticos capaces de combinar en su sencilla estructura a muchísimos elementos de la tabla periódica. Esta habilidad ha convertido a las perovskitas en compuestos de enorme interés tecnológico y su estudio continúa hasta el presente, dada la posibilidad de sintonizar propiedades físicas sutiles con la elección apropiada de sus composiciones y métodos de síntesis.



Las tres etapas en la fabricación de un nuevo material.

Por Cecilia Blanco, Valeria Fuertes, Raúl Carbonio
carbonio@fcq.unc.edu.ar

Quienes trabajan en Ciencia de Materiales suelen estudiar familias de minerales naturales para conocer sus características y propiedades, con el objeto de utilizarlos en aplicaciones tecnológicas. La síntesis en el laboratorio de minerales ya conocidos y de variantes nuevas es un campo muy activo actualmente. Entre ellos, la familia de minerales naturales y sus análogos sintéticos llamada perovskita debe su nombre al mineralogista Lew A. Perowski, en cuyo honor fue nombrado el mineral CaTiO_3 . La fórmula general de una perovskita es ABO_3 , donde A y B pueden ser diversos cationes metálicos. La estructura puede representarse como una red tridimensional de octaedros BO_6 conectados por las esquinas, y los cationes A^{n+} están coordinados a 12 iones O^{2-} , ocupando sitios llamados cuboctaédricos. Un ejemplo de carácter general se muestra en la Figura 1 (izq). La estructura perovskita es capaz de adaptarse a un enorme número de combinaciones de cationes A^{n+} y B^{m+} mediante distorsiones en la orientación de la red de octaedros y mediante distorsiones dentro de los mismos octaedros (1), como se observa en la Figura 1 (der).

Las perovskitas exhiben propiedades de gran interés básico y tecnológico. Sus estructuras electrónicas muestran propiedades que van desde aislantes a metálicas, además de semimetálicas, conductoras electrónicas de espines polarizados, superconductoras y otras. También muestran un amplio espectro de propiedades magnéticas: ferro-, ferri- y antiferromagnetismo (2), frustración y magnetismo de baja dimensionalidad (3), entre otras. Algunas son conductoras iónicas y otras tienen propiedades catalíticas (4). Algunas reúnen varias propiedades a la vez, son materiales multifuncionales, como las que son multiferroicas (5).

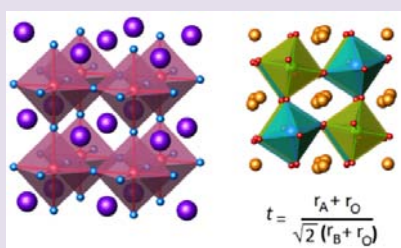


Figura 1: Perovskita (izq.), Perovskita doble (der.), Factor de tolerancia (t).

Esta abundancia de propiedades las hace excelentes candidatos para aplicaciones tecnológicas diversas: componentes dieléctricos y piezoeléctricos de sensores, componentes de memorias magnéticas, electrodos y electrolito en celdas de combustible de estado sólido y hasta en celdas solares (4).

Su estabilidad depende de características geométricas relacionadas con los tamaños relativos de aniones y cationes, y puede expresarse mediante el factor de tolerancia (t), cuya fórmula se muestra en la Figura 1. La estructura perovskita se preserva cuando los valores de t están comprendidos entre 0,75 y 1,13 (6,7). También es frecuente la sustitución parcial de cationes A^{n+} y B^{m+} (4), y cuando dos cationes distintos B y B' se distribuyen en los sitios octaédricos, pueden hacerlo de forma desordenada u ordenada (8). En este último caso se presentan dos subredes entrecruzadas de octaedros BO_6 y $B'O_6$ distinguibles. Así se forman perovskitas ordenadas conocidas como perovskitas dobles (4).

La fórmula general para las perovskitas dobles es más compleja, por ejemplo $A_2BB'O_6$ y $AA'BB'O_6$, son ya conocidas, sintetizadas y han sido ampliamente estudiadas (9,10). Sus propiedades han mostrado sutiles dependencias con el grado de orden interno de las redes de octaedros, los estados de oxidación, la presencia o ausencia de ciertos orbitales electrónicos ocupados, y los espines desapareados de iones magnéticos (11).

La síntesis de nuevos materiales

La creación de un nuevo material implica varias etapas: diseño, síntesis y estudio de su estructura y propiedades con vistas a potenciales aplicaciones. La primera y la segunda, son ideadas en conjunto, partiendo de lo ya estudiado y pensando, como horizonte, en las necesidades del futuro. Se trata de una metodología de trabajo cuidadosa y sistematizada. El proceso de síntesis, abre un abanico de variables que deben ser valoradas y modificadas de manera ordenada y meticulosa, teniendo en cuenta que para un material nuevo no se cuenta con un método de síntesis probado.

Existen numerosos métodos para sintetizar materiales sólidos policristalinos, pero dos grupos importantes son: el método cerámico, que emplea altas temperaturas y puede estar acompañado de diferentes atmósferas (oxidantes, reductoras, inertes) o por altas presiones; y el método blando, que utiliza temperaturas moderadas.

El método cerámico, llamado método de estado sólido o por vía seca, es uno de los más empleados. Consiste en la mezcla exacta de las cantidades de óxidos, carbonatos u otras sales en estado sólido acompañada de una molienda manual en un mortero de ágata (que es inerte y resistente a la abrasión), o ayudada por el agregado de un medio dispersante que facilite la homogeneización y se evapore velozmente. El sólido molido se trasvasa a un crisol (de Pt, Au o Al_2O_3 (alúmina)) y se calienta en un horno a la temperatura adecuada.

Este método requiere altas temperaturas (pueden ser más de 1000 °C) y puede necesitar varias calcinaciones durante tiempos prolongados para obtener una muestra de composición homogénea. Se emplean hornos especiales: de resistencia, de espejos, de arco y hasta láseres, dependiendo de las temperaturas requeridas.

Entre los métodos más importantes del segundo grupo se encuentran los de coprecipitación, sol-gel, hidrotermales, descomposición de complejos inorgánicos, etc. (12).

Los métodos blandos son muy utilizados para obtener muestras más homogéneas a menores temperaturas y permiten estabilizar estados de oxidación inusuales en ciertos metales de transición (13). También pueden obtenerse partículas de menor tamaño. Los métodos del tipo de sol-gel involucran transformaciones químicas y físicas como hidrólisis, polimerización, gelificación, deshidratación o secado. El "sol" se prepara a partir de óxidos, nitratos, carbonatos u otras sales de los iones metálicos de interés, solubilizados en agua y acomplejados con un ligante orgánico (por ejemplo ácido cítrico, tartárico, etilenglicol). El nombre del método, sol-gel, se debe al pasaje repentino, por calentamiento, de la solución al "gel" precursor de la fase deseada por incremento en la viscosidad. Posteriormente, este precursor sufre un tratamiento térmico escalonado para la evaporación total del agua (alrededor de 120 °C), la combustión y eliminación de la materia orgánica (alrededor de 500 °C) y el reordenamiento y cristalización de los iones dentro del sólido (superior a 600 °C).

El seguimiento de la reacción química de síntesis, y la caracterización de la estructura obtenida, se llevan a cabo a través de la difracción de Rayos X de polvos (DRXP). Los patrones de DRXP se miden en equipos convencionales o de laboratorio, irradiando a la

muestra con radiación X de una longitud de onda adecuada, normalmente coincidente con los tamaños y distancias atómicas (algunas decenas de nanómetros). La caracterización estructural de la muestra pura se acompaña también de datos adquiridos en grandes instalaciones internacionales como el Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble, Francia (<http://www.ill.eu/>), en donde se obtienen patrones de difracción de neutrones de polvos (DNP) que son colectados a temperatura ambiente, o a temperaturas más altas o más bajas gracias a la colocación de accesorios como hornos o criostatos.

Los patrones de difracción así obtenidos pueden interpretarse mediante un análisis matemático conocido como análisis Rietveld (14). De esta manera, pueden conocerse las características estructurales (parámetros de la celda unidad, posiciones atómicas, factores térmicos, etc.) y, en determinados casos, la disposición de los momentos magnéticos de espín de los cationes que presentan conducta magnética (celda magnética) (15).

Síntesis de la perovskita $\text{LaCo}_{0,71}\text{V}_{0,29}\text{O}_{2,97}$

Inicialmente se diseñó la perovskita $\text{LaCo}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ con el objetivo de estabilizar el catión V^{5+} (B') en sitios octaédricos, acompañado del ion Co^{2+} (B). Ubicar al primero dentro de ese sitio intersticial particular puede resultar complejo debido a su pequeño tamaño. Sin embargo los datos de DRXP arrojaron una mezcla de fases (estructuras cristalinas): Perovskita ~77% y LaVO_4 ~23%, cuya relación se mantuvo constante después de diversas modificaciones en las condiciones de síntesis (temperaturas y tiempos de tratamiento, cambios en atmósferas, etc.).

Se consideró entonces la posibilidad de que el catión cobalto se encontrara, dentro de la perovskita, como una mezcla de iones Co^{2+} y Co^{3+} , dando lugar a un exceso de iones V^{5+} que se segregaban como una fase secundaria LaVO_4 no deseada (impureza).

x	y	z	Fórmula
0	0	0	$\text{LaCo}^{2+}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$
1/5	2/15	1/15	$\text{LaCo}^{3+}_{1/5}\text{Co}^{2+}_{8/15}\text{V}_{4/15}\text{O}_3$
2/5	4/15	2/15	$\text{LaCo}^{3+}_{2/5}\text{Co}^{2+}_{6/15}\text{V}_{3/15}\text{O}_3$
3/5	6/15	3/15	$\text{LaCo}^{3+}_{3/5}\text{Co}^{2+}_{4/15}\text{V}_{2/15}\text{O}_3$
4/5	8/15	4/15	$\text{LaCo}^{3+}_{4/5}\text{Co}^{2+}_{2/15}\text{V}_{1/15}\text{O}_3$
1	2/3	1/3	$\text{LaCo}^{3+}\text{O}_3$

Tabla 1: Solución sólida de $\text{LaCo}^{3+x}\text{Co}^{2+}_{2/3-y}\text{V}^{5+}_{1/3-z}\text{O}_3$. Se muestra una secuencia de perovskitas posibles, conocida como solución sólida en donde parte del ion Co^{2+} se oxida a Co^{3+} , y éste reemplaza una parte de V^{5+} . Se planteó entonces una familia hipotética con distintas proporciones de los cationes de interés que respeten el "principio de electroneutralidad", esto es, que la fórmula química represente a un material eléctricamente neutro.

Como puede verse en Tabla 1, en un extremo, cuando $x = 0$, se formaría la perovskita solo con Co^{2+} . En el otro, $x = 1$, se formaría la perovskita de Co^{3+} . La perovskita formada en los experimentos se encuentra en algún lugar entre ambos extremos y no puede ser

identificada por DRXP, ya que la diferencia entre los factores de dispersión de rayos X (interacción de la radiación con las nubes electrónicas) de los elementos Co y V no es lo suficientemente grande como para diferenciar estos cationes dentro de la red. La DNP si permite su discriminación, ya que la radiación incidente interactúa con los núcleos atómicos. Por medio de esos datos, se estableció que la fase formada sería $\text{LaCo}_{0,71}\text{V}_{0,29}\text{O}_{2,97}$, en donde parte del ion V^{5+} es reemplazado por el ion Co^{3+} . Finalmente esta perovskita fue sintetizada como fase pura por el método sol-gel, teniendo en cuenta la composición determinada en el proceso anterior, y los datos de DRXP y de DNP permitieron determinar que se trata de una perovskita ortorrómbica con un factor de tolerancia menor que la unidad ($t = 0,96$). Se evidenció también una distorsión en los octaedros, que están girados $\sim 9^\circ$ sobre sus ejes.

La presencia de estados de oxidación mixtos determinada en otro trabajo (16) permite saber que en la perovskita $\text{LaCo}_{0,71}\text{V}_{0,29}\text{O}_{2,97}$ coexiste una mezcla de estados de oxidación (V^{3+} , V^{4+} , Co^{2+} y Co^{3+} en los sitios octaédricos). La naturaleza reducida de algunos iones se reafirmó mediante estudios termogravimétricos (TGA), tal como se muestran en la Figura 2. La termogravimetría es una técnica que permite detectar cambios de masa en la muestra a medida que cambia la temperatura y luego inferir que estos cambios pueden ser debidos a procesos de oxidación, reducción, descomposición, entre otros.

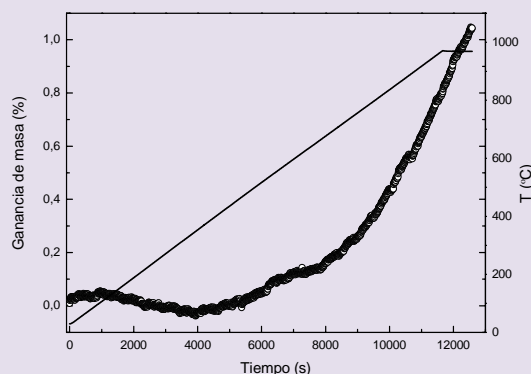
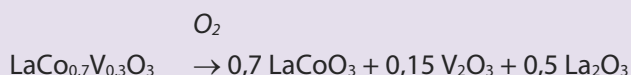


Figura 2: TGA entre 30 y 980 °C, atmósfera de aire para la perovskita $\text{LaCo}_{0,71}\text{V}_{0,29}\text{O}_{2,97}$. Muestra ganancia en masa de $\sim 1\%$ debida a la oxidación de los iones Co^{2+} , V^{3+} y V^{4+} como lo sugiere la reacción:



Esta coexistencia tiene importancia real en el campo de la tecnología: catálisis, celdas de combustible de óxido sólido, electrolitos sólidos, etc.

Síntesis de perovskitas dobles

Las perovskitas dobles $\text{La}_3\text{Co}_2\text{NbO}_9$ y $\text{La}_3\text{Co}_2\text{TaO}_9$ fueron sintetizadas como polvos policristalinos por los dos métodos: cerámico y sol-gel. Para el primero, se pesaron cantidades apropiadas de los óxidos binarios de los metales de interés, la mezcla mecánica fue colocada en un crisol de platino y tratada a 1400 °C en atmósfera de argón por 24 h, con 10% de exceso de Co para compensar la pérdida por volatilización de este ión. En cuanto al método húmedo, los reactantes fueron disueltos en ácido tartárico (8). Los precursores obtenidos se calcinaron en un crisol de platino a 1000 °C en iguales condiciones de atmósfera y tiempo. En la Figura 3 se muestran los patrones de DRXP para la fase $\text{La}_3\text{Co}_2\text{TaO}_9$, sintetizada por ambos métodos.

Esta familia tiene un factor de tolerancia similar ($t = 0,95$) para ambos cationes (Nb^{5+} y Ta^{5+}), ya que poseen el mismo radio iónico. Este factor menor a la unidad se corresponde con el apartamiento de la estructura cúbica clásica.

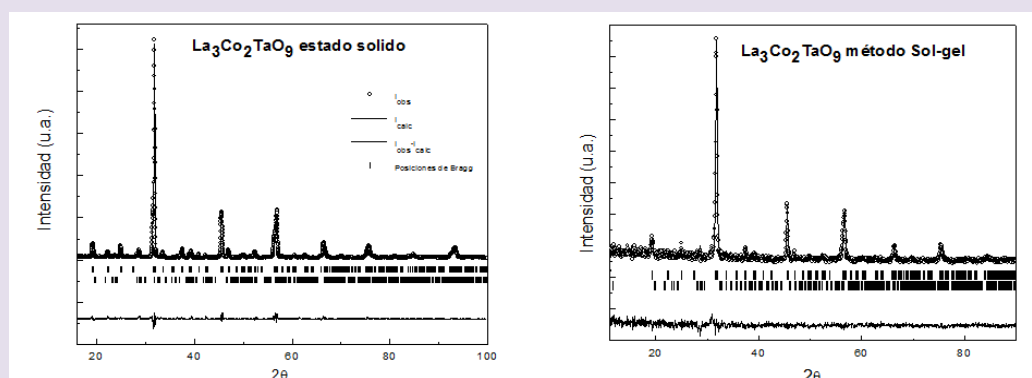


Figura 3: Refinamientos por análisis Rietveld de los patrones de DRXP de $\text{La}_3\text{Co}_2\text{TaO}_9$, sintetizado por método de estado sólido y por método sol-gel.

Ambas muestras cristalizaron bajo la forma monoclinica. Por esta causa, muestran rotaciones de las redes de octaedros de alrededor de 12-13° que están originadas por el reducido tamaño del ión La^{3+} en los sitios cuboctaédricos (el lantano está rodeado por 12 iones O^{2-}). Son perovskitas dobles porque hay dos redes entrecruzadas de octaedros, distinguibles por el contenido de iones y por los conjuntos de distancias de enlaces B-O diferentes.

La fase $\text{La}_3\text{Co}_2\text{TaO}_9$, sintetizada por vía seca presenta un arreglo de iones Co^{2+} y Ta^{5+} lo más ordenado posible, una de las subredes de octaedros está ocupado completamente por Co^{2+} , y la otra por todo el Ta^{5+} junto al Co^{2+} restante. El mismo compuesto preparado por el método húmedo es mucho menos ordenado. Para el material con Nb, la distribución de los iones Co^{2+} y Nb^{5+} mantiene la misma tendencia, aumento del desorden cuando el material es sintetizado por vía húmeda.

Estas perovskitas dobles ponen en evidencia la posibilidad de sintonizar características estructurales internas sutiles mediante el manejo adecuado de diferentes métodos y condiciones de síntesis.

Concluyendo, cuando los iones octaédricos son $\text{Co}^{2+/3+}$ y $\text{V}^{3+/4+}$, se abre un abanico de estados de oxidación mixtos aleatoriamente distribuidos. Los iones Co^{2+} , reunidos con Nb^{5+} o Ta^{5+} abren el juego a estructuras más ordenadas: perovskitas dobles capaces de mostrar variaciones gobernadas por los métodos de síntesis empleados. En estos sólidos inorgánicos, las variaciones en las composiciones permiten sintonizar un amplio intervalo de propiedades e incrementar drásticamente las aplicaciones tecnológicas haciendo de las perovskitas una de las estructuras inorgánicas más ampliamente estudiadas hasta el presente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las entidades de financiamiento y soporte: CONICET, ANPCyT, y SECyT-UNC. También se agradece la colaboración de los Dres. R. Sánchez, J. Guimpel, S. Ceppi y G. Tirao, y al Instituto Laue Langevin por el uso de sus instalaciones y de las líneas D2B y D1A.

Referencias

- (1) Glazer, A.M., The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites, *Acta Cryst.* (1972) B28, 3384-3392
- (2) 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, *J. Solid State Chem.* (2012) 194, 385-391
- (3) Blanco, M.C., Paz, S.A., Nassif, V.M., Guimpel, J.J., Carbonio, R.E., Synthesis and characterization of the new two-dimensional Heisenberg antiferromagnet double perovskite BaLaCuSbO_6 , *Dalton Trans.*, (2015) 44, 10860-10866
- (4) Vasala, S., Karppinen, M., $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review, *Progress in Solid State Chemistry* (2015) 43, 1-36
- (5) Cheong, S-W, Mostovoy, M., Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nat Mater* (2007) 6, 13-20
- (6) Goldschmidt, V.M., Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften* (1926) 14, 477-485
- (7) Pena, M.A.; Fierro, J. L. G., Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.* (2001) 101, 1981-2018

- (8) Fuertes, V.C., Blanco, M.C., Franco, D.G., De Paoli, J.M., Sánchez, R.D., Carbonio, R.E., Influence of the B-site ordering on the magnetic properties of the new $\text{La}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ double perovskites with $M = \text{Nb}$ or Ta , *Materials Research Bulletin* (2011) 46,62–69
- (9) Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., Tokura, Y., Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature* (1998) 395,677–680
- (10) Franco, D. G., Carbonio, R.E., Nieva, G., Magnetic Properties of the Double Perovskites LaPbMSbO_6 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{and Ni}$), *IEEE Trans. Magn.*, (2013) 49, 4594–4597
- (11) Mandal, T.K., Abakumov, A.M., Lobanov, M.V., Croft, M., Poltavets, V.V., Greenblatt, M., Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of SrLaMnSbO_6 : A New B-Site Ordered Double Perovskite, *Chem. Mater.* (2008) 20,4653–4660
- (12) Rao, C.N.R., *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*, John Wiley & Sons, Wiley Eastern Ltd., New Delhi (1994).
- (13) Gómez, M.I., Morán, J.A., Carbonio, R.E., Aymonino, P.J., [Synthesis of \$\text{AFeO}_{2.5+x}\$ \(\$0 \leq x \leq 0.5\$; \$A = \text{Sr}, \text{Ca}\$ \) Mixed Oxides from the Oxidative Thermal Decomposition of \$\text{A}\[\text{Fe}\(\text{CN}\)_5\text{NO}\] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\$](#) , *J. Solid State Chem.*, (1999) 142,138–145
- (14) Rietveld, H.M., The Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.*, (1969) 2,65
- (15) Pinacca, R., Viola, M.C., Pedregosa, J.C., Muñoz, A., Alonso, J.A., Martínez, J.L., Carbonio, R.E., Crystal and magnetic structure of the double perovskite Sr_2CoUO_6 : a neutron diffraction study, *Dalton Trans.* (2005) 447–451
- (16) Fuertes, V.C., Blanco, M.C., Franco, D.G., Ceppi, S., Sánchez, R.D., Fernández-Díaz, M.T., Tirao, G., Carbonio, R.E., A new $\text{LaCo}_0.71\text{V}_0.29\text{O}_{2.97}$ perovskite containing vanadium in octahedral sites: synthesis and structural and magnetic characterization, *Dalton Trans.*, (2015) 44,10721–10727