

EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA POR ESPECTROSCOPIAS DE CAPA INTERNA EN CERÁMICAS CON ESTRUCTURA DE TIPO PEROVSKITA

Herrera-Pérez, Guillermo *; Reyes-Rojas, Armando **;

Fuentes-Cobas, Luis Edmundo **

INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (*electron energy loss spectroscopy, EELS*) y la espectroscopía de absorción de rayos x blandos (*x-ray absorption spectroscopy, XAS*); son espectroscopias donde se excitan los electrones de capas internas. Estas capas se denotan como $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ (en términos espectroscópicos se le denota como el borde $L_{2,3}$). Las excitaciones de los electrones (por XAS) se hacen a través de fotón de entrada enviando a los electrones hacia un nivel desocupado en la banda de conducción (de Groot, 2008). El uso de estas espectroscopias permite elucidar la densidad de estados desocupados en la banda de conducción. También es posible analizar cualitativamente la composición química presente en los

materiales (en un intervalo de los 100 a 1000 eV), por ejemplo, el borde $L_{2,3}$ del Ti. Por otro lado, la interpretación del perfil de este borde, a través, de un cálculo multiplete que incluya los efectos del campo cristalino y los efectos de la transferencia de carga es importante para determinar los estados de oxidación presentes para cada elemento. Así como, su simetría y el carácter iónico o covalente. Entre los parámetros físico-químicos a cuantificar están: la energía del campo cristalino ($10Dq$), energía de repulsión Coulombiana entre los orbitales p y d (U_{pd}) y la energía de transferencia de carga (Δ_{TC}) (Bocquet *et al.*, 1996).

Los materiales donde es interesante aplicar estas espectroscopias, están las cerámicas que poseen una estructura de tipo perovskita (formula ABO_3), véase el panel (a) de la Figura 1. El vanadato de itrio (YVO_3) es una perovskita que tiene un impacto científico importante por ser considerado como un sistema fuertemente corre-

*Catedra CONACyT asignado al Centro de Investigaciones en Materiales S. C., Chihuahua;

** Departamento de Física de Materiales, Centro de Investigaciones en Materiales S. C. Chihuahua





lacionado. Por otro lado, el titanato de bario es considerado como una electro-cerámica libre de plomo. Cuando este titanato es dopado con Calcio y Zirconio ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$) tiene un importante impacto ambiental y tecnológico. La relevancia de estudiar esta electro-cerámica radica en que presenta potenciales aplicaciones (en forma de bulto) hacia transductores bajo la idea de sustituir al comercial basado en $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (Khaliullin et al., 2001; Hong, et al., 2006). En el panel (b) de la Figura 1 se muestra un curva de polarización en función del campo eléctrico para esta electro-cerámica de donde se obtienen los parámetros ferro eléctricos.

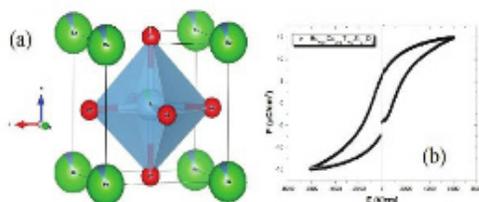


Figura 1. (a) Estructura de tipo perovskita con fase tetragonal obtenida por los refinamientos de los patrones de difracción de rayos x para el compuesto de BaTiO_3 . (b) Curva de histéresis (polarización, P en función del campo eléctrico E) ferro eléctrica en la electro-cerámica de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$.

OBJETIVO GENERAL

Elucidar la estructura electrónica de cerámicas con estructura de tipo perovskita a través del borde $L_{2,3}$ del Ti y

de V por EELS y XAS en combinación con el cálculo mutipleto que incluye los efectos de transferencia de carga.

MATERIALES Y MÉTODOS

El YVO_3 se preparó por la ruta de sol gel vía polimerización de la acrilamida (Herrera et al., 2008) mientras que la electro-cerámica de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ se preparó por el método de Pechini modificado (Herrera et al., 2016). En ambos compuestos se estabilizó la estructura de tipo perovskita a temperaturas de 500°C y 700°C respectivamente. La interpretación de la estructura se realizó por los refinamientos de los patrones de difracción de los rayos X (DRX) a través del método de Rietveld usando la paquetería de *Fullprof* (Carvajal, 1993).

Los resultados por XAS en el modo *total electron yield* (TEY) para el borde $L_{2,3}$ de V en el YVO_3 se colectaron en la línea 8.0 del anillo de almacenamiento del *Advanced Light Source* en el *Lawrence Berkeley National Laboratory*. Los resultados EELS para el borde $L_{2,3}$ de Ti en la electro-cerámica de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ se colectaron en un microscopio electrónico de transmisión (MET) JEOL JEM ARM200CF operado a 200 keV.

La interpretación del borde $L_{2,3}$ para el Ti y el V se realizó con la paquetería CTM4XAS (Stavitski, 2010). Este cálculo está basado en el método de Hartree-Fock modificado que parte de la aproximación de ion libre e incluye la teoría del campo cristalino (campo ligante) y los efectos de transferencia de carga (de Groot, 2008).

AVANCES Y/O RESULTADOS

Los resultados por DRX se muestran en los paneles (a) y (b) de la Figura 2. Se puede apreciar el traslape de los resultados obtenidos con el método de Rietveld (línea continua) y los resultados experimentales (línea punteada). La bondad del ajuste χ^2 es de 1.5 para YVO_3 y 1.2 para $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$.

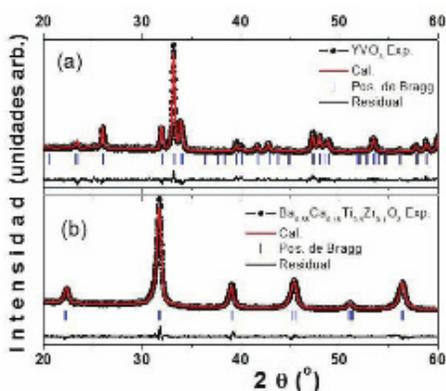


Figura 2. Comparación entre los patrones de difracción experimentales (Exp.) y los calculados (Cal.) por método de Rietveld usando Fullprof versión 2015 para: (a) YVO_3 ; (b) $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$. Las líneas verticales son las posiciones de Bragg y la línea casi horizontal es el residual.

En el refinamiento del compuesto de YVO_3 se consideró una fase ortorrómbica con grupo espacial Pbnm. Para el compuesto de $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ se tomó en cuenta una fase tetragonal con grupo espacial P4mm.

En los paneles (a) y (b) de la Figura 3 se presenta la comparación entre los espectros experimentales XAS-TEY- YVO_3 y EELS-MET- $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (línea punteada) respecto a los calculados (línea continua) a través del borde $L_{2,3}$ del V^{3+} (con configuración electrónica $3d^0$) y del Ti^{4+} ($3d^0$) respectivamente. En ambos perfiles teóricos la anchura a media altura abreviada (*Full Width Half Maximum, FWHM*) de los bordes L_3 y L_2 para emular el tiempo de vida de la transición electrónica fue a través de una función Lorentziana partiendo de los valores reportados en la literatura (Krause, 1979). La resolución instrumental se emuló con una *FWHM* de una función Gaussiana, siendo 0.25 para XAS-TEY y 0.8 para EELS-MET. También en ambos casos, los cálculos se realizaron en simetría octaédrica O_h . Los cálculos obtenidos para el V muestran la coexistencia de dos estados de oxidación V^{3+} (70%) y V^{4+} (30%). La coexistencia de estos estados sugiere efectos no estequiométricos por una





deficiencia de V en el compuesto de YVO_3 . Los parámetros $10Dq$, U_{pd} , Δ_{TC} setomaron de Mossanek *et al.* 2009.

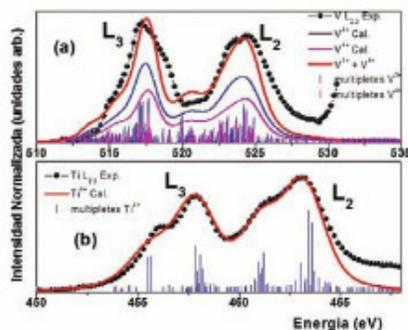


Figura 3. Comparación entre los datos experimentales (Exp.) y la superposición de los datos calculados (Cal.): (a) espectro XAS para el borde $L_{2,3}$ del Vanadio con presencia de V^{3+} y V^{4+} . (b) espectro EELS para el borde $L_{2,3}$ del Ti con presencia de Ti^{4+} .

Los resultados teóricos para reproducir el borde $L_{2,3}$ de Ti incluyendo los efectos de transferencia de carga, sugiere la presencia de Ti^{4+} . En la introducción se mencionó que el $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ es una electro-cerámica con propiedades ferro eléctricas debido a que posee una polarización espontánea. Esto sugiere que el catión de Ti que ocupa los sitios B, no es centro-simétrico, véase el panel (a) de la Figura 1. Trabajos previos plantean que los orbitales 3d del Ti se hibridan con los orbitales 2p del O generando una estructura promedio con una polarización a lo largo de $[100]$ (Cohen, 1992; Cohen *et al.*, 1992).

Los resultados presentados en este trabajo sugieren que no solo están en acuerdo con la fase tetragonal determinada por DRX que es asociada a la presencia de esta polarización. En este trabajo se presenta evidencia experimental (EELS-MET) a través de determinar el carácter covalente entre los estados del Ti y O al incluir los efectos de transferencia de carga en el cálculo.

CONCLUSIONES

La interpretación del borde $L_{2,3}$ de Ti y V en cerámicos con estructura de tipo perovskita por medio de EELS-MET y XAS-TEY usando radiación sincrotrón en combinación con el cálculo multiplete permite:

1. al incluir los efectos de transferencia de carga, cuantificar una importante contribución del carácter covalente, es decir, se constata la hibridación entre los orbitales 3d del metal de transición (Ti y V) con los orbitales 2p del oxígeno. Para el caso particular de la electro-cerámica libre de plomo se sustenta la naturaleza de la polarización espontánea presente en este compuesto.
2. corroborar el estado de oxidación para el Ti^{4+} en la electro-cerámica y coexistencia de V^{3+} y V^{4+} en YVO_3 en simetría O_h .
3. determinar los parámetros U_{pd} y Δ que en combinación con el valor de la brecha prohibida, E_g (determinado por la espectroscopia de ultravioleta-visible) sea posible clasificar a estos compuestos como aislantes de tipo Mott o ais-

lantes de transferencia de carga en una siguiente etapa de análisis.

4. elucidar la estructura electrónica de compuestos fuertemente correlacionados como el YVO_3 .

AGRADECIMIENTOS

G. Herrera agradece al proyecto de cátedras CONACyT No. 2563; al proyecto de ciencia básica CONACyT-SEP Convocatoria 2015 No. 253605; al apoyo complementario CONACyT-SNI I y al Dr. F. Paraguay-Delgado (CIMAV), Dr. R. Borja-Urby (Centro de Nanociencias y micro y Nanotecnología-IPN) por la colecta de datos EELS-MET.

REFERENCIAS

- de Groot F M F, y Kotani A. (2008). *Core Level Spectroscopy of Solids*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Bocquet A. E, Mizokawa T, Morikawa K, Fujimori A, Barman S. R, Maiti K, Sarma D. D, Tokura Y, y Onoda M. (1996). *Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra*. *Phys. Rev. B* 53(3), 1161-1170.
- Khaliullin G, Horsch P, y Oles A. M. (2001). *Spin Order due to Orbital Fluctuations: Cubic Vanadates*. *Phys. Rev. Lett.* 86, 3879.
- Hong C-H, Kim H. P, Choi B-Y, Han H-S, Son J. S, Ahn C. W, y Jo W. (2016). *Lead-free piezoceramics – Where to move on?* *J. Materiomics* 2, 1-24.
- Herrera-Pérez G, Morales D, Paraguay-Delgado F, Borja-Urby R, Reyes-Rojas A, y Fuentes-Cobas L. E. *Structural analysis, optical and dielectric function of $[\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}](\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ nanocrystals*. *J. Appl. Phys.* 120(9), 094303..
- Herrera-Pérez G, Morales D, Paraguay-Delgado F, Borja-Urby R, Reyes-Rojas A, y Fuentes-Cobas L. E. *Structural analysis, optical and dielectric function of $[\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}](\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ nanocrystals*. *J. Appl. Phys.* 120(9), 094303.
- Rodriguez-Carvajal J. (1993) *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powders diffraction*. *Physica B*, 192, 55-69.
- Stavitski E, y de Groot F M F. (2010). *The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges*. *Micron* 41(7) 687-694.
- Krause M. O, Oliver J. H. (1979), *Natural widths of atomic K and L levels, $K\alpha$ Xray lines and several K L L Auger lines*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 329
- Mossaneck R. J. O, Abbate M, Fonseca P. T, Fujimori A, Eisaki H, Uchida S, y Tokura Y. (2009) *Optical conductivity and x-ray absorption spectra of the Mott-Hubbard compounds RVO_3 (R=Sr, Ca, La, and Y)*. *Phys. Rev. B* 80, 195107.
- Cohen R. E. (1992). *Origin of ferroelectricity in perovskite oxides*. *Nature* 358, 136-138.
- Cohen R. E. y Krakauer H. (1992). *Electronic structure studies of differences in ferroelectric behavior of BaTiO_3 and PbTiO_3* . *Ferroelectrics* 136, 65-83

