

## PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y OPTICAS DE ALGUNOS GALATOS DE TIERRAS RARAS

POR E. J. BARAN<sup>1</sup>, J. L. BERDOT<sup>2</sup>, C. R. CORTELEZZI<sup>3</sup> Y A. M. IÑIGUEZ<sup>4</sup>

### RESUMEN

En el presente trabajo, se estudian los galatos de tierras raras,  $\text{GaO}_3\text{A}$  ( $\text{A} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  y  $\text{Nd}$ ), con estructura de tipo perovskita, cuyos diagramas de polvo muestran una deformación con respecto a la celdilla cúbica, que aumenta desde el  $\text{GaO}_3\text{La}$  hasta el  $\text{GaO}_3\text{Nd}$ . Los cristales estudiados de los tres compuestos son artificiales y preparados para la obtención de monocristales, a fin de estudiar su estructura, tratando especialmente el compuesto  $\text{GaO}_3\text{Pr}$ .

Se estudian las propiedades ópticas y estructurales del galato mencionado, determinándose el grupo espacial  $\text{Pbn}2_1$ . Así mismo se realizaron los espectros de infrarrojos de los galatos de  $\text{La}$  y  $\text{Pr}$ .

### ABSTRACT

In this paper, rare earth gallates are studied  $\text{GaO}_3\text{A}$  ( $\text{A} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  e  $\text{Nd}$ ), They have Perovskite type structure, and according to their powder diagrams they show a deformed cubic cell which produce increased deformation from  $\text{GaO}_3\text{La}$  to  $\text{GaO}_3\text{Nd}$ . The studied minerals were artificially prepared to study them is single crystals. In this paper,  $\text{GaO}_3\text{Pr}$  is studied with detail.

Optical and structural properties were treated and the concerned mineral were determined as spacial group  $\text{Pbn}2_1$ . Infrared spectrum were performed on these samples to analyse the  $\text{La}$  and  $\text{Pr}$  gallates.

<sup>1</sup> Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas U.N.L.P.

<sup>2</sup> L.E.M.I.T. Servicio de Cooperación Técnica de Francia.

<sup>3</sup> Cátedra de Mineralogía Gral. y Sist. Fac. C. Naturales y Museo UNLP.

<sup>4</sup> Cátedra de Min. Gral. y Sist. Fac. C. Naturales, Miembro de la Carrera del Investigador Científico C.N.I.C.T.

## INTRODUCCION

Los galatos de tierras raras,  $\text{GaO}_3 \text{ A}$  ( $\text{A} = \text{La, Pr, Nd}$ ) tienen una estructura del tipo perovskita, que se caracteriza por una celdilla cúbica de parámetro  $a_0 = 3.85 \text{ \AA}$ . Los átomos  $\text{A}$  se ubican en los vértices, los de  $\text{Ga}$  en el centro de la celdilla y los de  $\text{O}$  en el centro de las caras. Sin embargo los diagramas de polvo, ofrecen reflexiones de "superestructura" de intensidad débil, las que no pueden ser indicadas en una celdilla cúbica. Por lo tanto la simetría real es menor y los diagramas muestran que la deformación con respecto a la celdilla cúbica aumenta desde el  $\text{GaO}_3 \text{ La}$  hasta el  $\text{GaO}_3 \text{ Nd}$ . Los cálculos de los valores de  $a_0$  son los siguientes:

$$\text{GaO}_3 \text{ La: } a_0 = 3.87 \text{ \AA} \pm 0,22$$

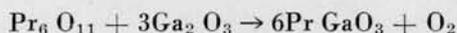
$$\text{GaO}_3 \text{ Pr: } a_0 = 3.85 \text{ \AA} \pm 0,02$$

$$\text{GaO}_3 \text{ Nd: } a_0 = 3.86 \text{ \AA} \pm 0,02$$

En un estudio anterior se ha caracterizado la deformación relativa del  $\text{GaO}_3 \text{ Nd}$ , por determinación de su estructura (Berdot, J. L., 1966).

En el presente trabajo se tratará especialmente el compuesto  $\text{GaO}_3 \text{ Pr}$ .

El galato de praseodimio, se prepara fácilmente en forma de polvo, dejando durante siete horas a  $1250^\circ \text{ C}$ , una mezcla de  $\text{Pr}_6 \text{ O}_{11}$  y  $\text{Ga}_2 \text{ O}_3$ , según la ecuación:



Para la preparación de cristales hemos usado el método de Remeika, J. P. (1956). Los óxidos, en proporciones adecuadas, se mezclan con óxido de plomo como fundente, la relación  $\text{Pb} : (\text{Pr}_6 \text{ O}_{11}, 3\text{Ga}_2 \text{ O}_3)$  es 6 : 1. Se mantiene la muestra durante una hora a  $1.300^\circ \text{ C}$ , bajando luego la temperatura  $30^\circ \text{ C}$  por hora hasta llegar a temperatura ambiente. Se considera que a los  $780^\circ \text{ C}$ , ya se ha producido la cristalización; los cristales se extraen por disolución del fundente en una solución de ácido nítrico en caliente.

### PROPIEDADES FISICAS

Los cristales de los galatos de lantano y praseodimio, tienen formas y hábito cristalográfico muy semejante entre sí y en general aparecen con hábito tabular o prismático. En los cristales obtenidos, las aristas no sobrepasan los 6 mm, las caras cristalográficas son simples, pre-



Foto 1

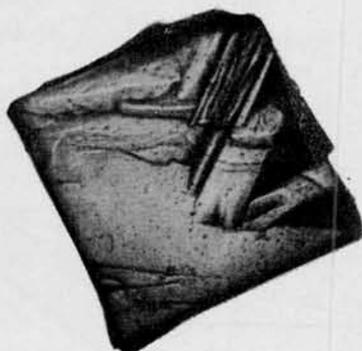


Foto 2



Foto 3

dominando las formas pinacoidales y excepcionalmente se observan caras (111), con muy poco desarrollo.

Presentan dos clivajes perfectos paralelos a (100) y (010) y menos perfecto paralelo a (001) y (110). En las fotografías N<sup>o</sup> 1, 2 y 3, se muestran los clivajes y el hábito de los cristales y en la figura N<sup>o</sup> 1, la posición de los ejes cristalográficos con respecto a las aristas, según Berdot, J. L. (1966).

Es frecuente observar la presencia de maclas, según el plano (110).

El color de los cristales de  $\text{GaO}_3\text{La}$  es castaño rojizo a amarillento oscuro y en algunos casos son completamente negros, mientras que los de  $\text{GaO}_3\text{Pr}$  presentan una coloración verde clara a verde oscura. Tanto los cristales de La como de Pr son muy frágiles. Las determinaciones de densidad dieron los siguientes valores:

$$\text{GaO}_3\text{La} = 7,76$$

$$\text{GaO}_3\text{Pr} = 7,45$$

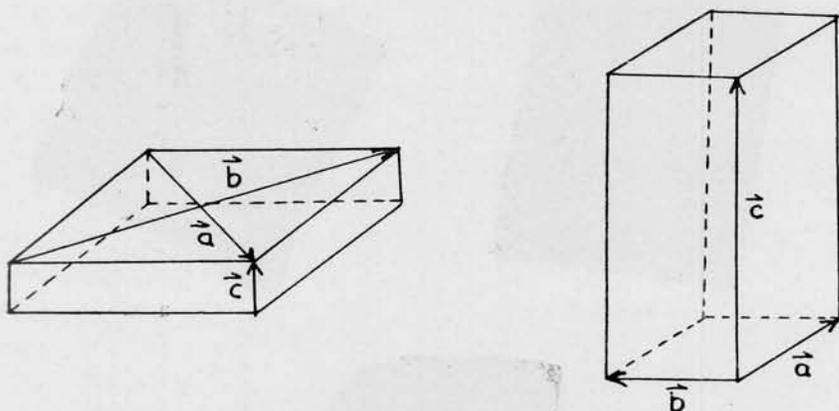


Fig. 1. — Posición de los ejes cristalográficos

El grado de transparencia es también variable, ya que los más oscuros son prácticamente opacos.

La medición de los índices de refracción de los dos compuestos, se realizó mediante la mezcla de selenio y azufre fundido (Merwin, H. E., 1913), obteniéndose los siguientes valores:

$$\text{GaO}_3\text{La} \quad Z = 2,16 \quad Y = 2,15 \quad X = 2,13 \quad \pm 0,02$$

$$\text{GaO}_3\text{Pr} \quad Z = 2,15 \quad Y = 2,14 \quad X = 2,13 \quad \pm 0,02$$

Los cristales son biáxicos negativos; presentando a menudo colores de interferencia anómalos. En algunos cristales se observa un ángulo de extinción no mayor de 3 grados.

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO SOBRE MONOCRISTALES DE  $\text{GaO}_3\text{Pr}$

Una hipótesis aproximada de la estructura del  $\text{GaO}_3\text{Pr}$ , consiste en ubicar los átomos en las posiciones especiales que tienen en la celdilla de perovskita; es posible entonces, construir las proyecciones de la función de Patterson teóricas, sobre los planos (a, b) y (a, c). La comparación entre las proyecciones teóricas y experimentales calculadas por medio de la computadora, conducen a los siguientes resultados:

*Proyección sobre el plano (a, b)*

El pico más intenso  $u = 1/2$ ,  $v = 1/2$ , se atribuye a los vectores interatómicos Pr - Pr. Los picos situados en  $u = 0,01$ ,  $v = 0,03$  y  $u = 0,49$ ,  $v = 0,03$ , menos intenso que los precedentes, corresponden a los vectores interatómicos Pr - Ga.

Se puede notar que si los átomos de Ga estuvieran situados en el centro de inversión, la proyección de Patterson, presentaría un pico único de coordenadas  $u = 1/2$ ,  $v = 1/2$ . En realidad existen dos picos bien definidos y por lo tanto estos átomos no pueden ocupar las posiciones especiales 4 (a) del grupo  $\text{Pbnm}$ ; dichas posiciones no podrán estar ocupadas nada más que por el Pr. Por lo tanto el grupo espacial sería  $\text{Pbn}2_1$ .

Los picos de Pr - Pr, no son desdoblados, esto significa, a la precisión del cálculo, que los átomos de praseodimio se proyectan sobre el plano (a, b) según una red centrada. Por lo tanto, se puede ubicar el praseodimio en el origen, de manera rigurosa en el caso del grupo  $\text{Pbnm}$  y en primera aproximación en el caso del grupo  $\text{Pbn}2_1$ .

Los picos Pr - Ga, presentan un desdoblamiento muy evidente del cual se deducen las coordenadas del Ga, en concordancia con las deducidas en el estudio de los picos de Ga - Ga.

$X = 0,51$	$Y = 0,03$	$X = 0,49$	$Y = 0,03$
$X = 0,01$	$Y = 0,53$	$X = 0,01$	$Y = 0,47$

*Proyección sobre el plano (a, c)*

Los picos de Pr - Pr,  $u = 0,5$   $w = 0,0$  y  $u = 0,5$   $w = 0,5$ , no están desdoblados, lo cual confirma la coordenada X del Pr, deducida de

la proyección sobre el plano  $a, b$ ) y fija la coordenada  $Z$  en 0 y 0,5. Las coordenadas para los cuatro átomos son:

X	Y	Z
0	0	0
0	0	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

En las proximidades de  $u = 0,05$   $w = 0,25$ , los picos Pr - Ga están ligeramente desdoblados, esto confirma la coordenada  $X$  de Ga y fija la coordenada  $Z$ . Para los cuatro átomos será:

X	Y	Z
0,51	0,03	0,24
0,49	-0,03	0,76
0,01	0,47	0,74
-0,01	0,53	0,26

### CONCLUSIONES

El estudio de las proyecciones de Patterson, ha permitido la determinación de las coordenadas de los átomos de Pr y de Ga.

En el cuadro 1 se indican las coordenadas de los compuestos de praseodimio y de neodimio. En el segundo caso, se indican también los valores obtenidos después del refinamiento definitivo de la estructura. El refinamiento de las coordenadas del compuesto de Pr. se encuentra en ejecución.

**CUADRO 1**  
Coordenadas de la unidad asimétrica

	GaO, Pr			GaO, Nd					
	Coordenadas deducidas del diagrama de Patterson			Coordenadas deducidas del diagrama de Patterson			Coordenadas después del refinamiento		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Pr, Nd.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,004	0,001	0,000
Ga . . . .	0,51	0,03	0,24	0,50	0,04(5)	0,25	0,508	0,043	0,250

Respecto a los oxígenos, los resultados son imprecisos, ya que los picos Pr-0 son del mismo orden de longitud que las variaciones del fondo continuo, ocupando posiciones vecinas de:

0,05    0,0    0,0 ;    0,25    0,25    0,25 ;    0,25    0,25    0,75

Sin embargo la ausencia de concentraciones de picos Pr-0 en:  $w = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{4}$ , parece indicar que los átomos de oxígeno, no están rigurosamente situados en:  $Z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{4}$ .

Si bien el grupo Pbnm, se deduce del grupo Pbn<sub>21</sub> por adición del plano de simetría en  $Z = \frac{1}{4}$  y  $Z = \frac{3}{4}$ , lo cual implica que para que el grupo espacial sea Pbnm, los átomos deben ubicarse en estos planos especiales. Como ya se consignara, no es rigurosamente exacto para el oxígeno ni tampoco para el galio. El grupo espacial sería entonces: Pbn<sub>21</sub>, como en el caso del GaO<sub>3</sub> Nd.

#### *Espectros de infrarrojo de los galatos de La y Pr*

Hasta ahora, muy pocos son los compuestos del galio que han sido estudiados mediante la espectroscopía de IR, lo que hace sumamente interesante estudiar algunos de estos galatos con este método, para tratar de obtener alguna información sobre las vibraciones Galio - Oxígeno.

Gran parte de las asignaciones realizadas hasta ahora en los estudios espectroscópicos de compuestos del galio, se basan en comparaciones directas con compuestos similares de aluminio, que han sido objeto de estudios más amplios y detallados; P. Tarte (1965.).

En el estudio de IR de compuestos inorgánicos, es de fundamental importancia el conocimiento de los siguientes factores:

- 1) El grupo del cristal, el número de fórmulas por celda unitaria y los sitios de simetría ocupados por los iones. R. Halford (1946), E. J. Baran (1967).
- 2) Determinar si los grupos (o iones) en estudio están vibrando en forma "aislada" o formando grupos "condensados" (vale decir que cada grupo de tipo AO<sub>n</sub> forma con otros grupos del mismo tipo: cadenas, láminas o grupos tridimensionales más complejos). P. Tarte (1965, 1963, 1967).

Es decir que los dominios de frecuencia para un determinado enlace A-O van a depender no sólo de la coordinación de A, sino también de la manera en que los grupos AO<sub>n</sub> están unidos entre sí.

Para el caso del galio, se han encontrado los siguientes dominios de frecuencia: P. Tarte (1963)

<i>Tipo de grupo</i>	<i>Grupos "aislados"</i>	<i>Grupos "condensados"</i>
GaO <sub>4</sub>	700 - 570 cm <sup>-1</sup>	750 - 600 cm <sup>-1</sup>
GaO <sub>6</sub>	~ 400 cm <sup>-1</sup>	600 - 500 cm <sup>-1</sup>

### DISCUSION DE LOS ESPECTROS

Como ya quedó dicho más arriba, todos los compuestos del tipo GaO<sub>3</sub>La, poseen la estructura de la perovskita, por lo tanto el grupo de coordinación es del tipo GaO<sub>6</sub>, vale decir que cada átomo de galio está coordinado octaédricamente por átomos de oxígeno y además la estructura es del tipo "condensado" porque cada octaedro GaO<sub>6</sub> está unido a otros octaédros similares compartiendo vértices. A. F. Wells (1963).

Por lo tanto, es de esperar que tanto el GaO<sub>3</sub>La como el GaO<sub>3</sub>Pr, presenten bandas de absorción en el IR, en la zona ubicada debajo de 700 cm<sup>-1</sup>.

Para otros compuestos que también poseen la estructura de perovskita (titanatos de calcio, estroncio, bario y plomo; niobatos de sodio y potasio; zirconatos de calcio, estroncio, bario y plomo, etc.). También se han obtenido espectros de IR que presentan bandas en la misma zona. J. T. Last (1957), C. H. Perry (1965).

Los espectros de IR, obtenidos para ambas sustancias son muy similares entre sí, dado que sus estructuras son iguales y aún las celdas unitarias tienen dimensiones muy cercanas. Por otro lado, tampoco pueden observarse efectos notables debido al cambio de catión, lo que también era esperable dada la pequeña diferencia entre los valores de los respectivos radios iónicos (La<sup>3+</sup> - 1,061 Å; Pr<sup>3+</sup> - 1,013 Å) Th. Moeller (1963). De todas maneras, y a este respecto, estos dos compuestos presentan un comportamiento acorde con una regla semiempírica propuesta recientemente, E. J. Baran (1967), E. J. Baran y P. J. Aymonino (1968), en el sentido de que al aumentar la carga nuclear efectiva del catión, debe disminuir la frecuencia de vibración del anión. Otros compuestos de elementos lantánidos (p. ej. los vanadatos) y los boratos con estructura de vaterita, J. P. Laperches y P. Tarte (1966), se comportan de forma anómala y no cumplen con esta regla. Para confirmar definitivamente este aspecto, deberán rea-

lizarse todavía estudios más amplios y que abarquen una serie más completa de compuestos.

En la figura 2 se reproduce el espectro obtenido para el  $\text{GaO}_3\text{La}$  y en la tabla 2 se reúnen los valores de frecuencias observadas para los dos galatos estudiados. En su forma general el espectro de  $\text{GaO}_3\text{Pr}$ , es enteramente similar al que muestra la figura 2.

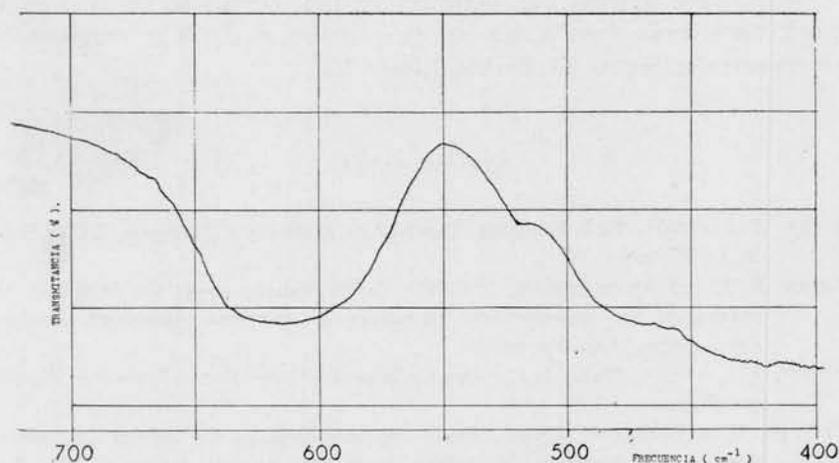


Fig. 2. — Espectro de infrarrojo del  $\text{GaO}_3\text{La}$ .

TABLA 2

$\text{GaO}_3\text{La}$ .....	616, 519,	400 $\text{cm}^{-1}$
$\text{GaO}_3\text{Pr}$ .....	609, 536,	400 $\text{cm}^{-1}$

Las dos bandas intensas que se observan en el espectro, se asignan respectivamente a una vibración de estiramiento del enlace Ga-O y a una deformación del ángulo O-Ga-O. Se espera que la vibración del estiramiento ocurra a frecuencia más elevada que la de deformación, P. T. Last (1957).

Esto significa que la banda de  $616 \text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{GaO}_3\text{La}$ , ( $609 \text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{GaO}_3\text{Pr}$ ), es originada por el estiramiento y la otra banda intensa, que seguramente está centrada en la zona debajo de los  $400 \text{ cm}^{-1}$  (zona a la que por el momento no tenemos acceso debido a las limitaciones experimentales), corresponde entonces a la vibración de deformación. Además, como puede verse, la zona de absorción de los grupos  $\text{GaO}_6$  se extiende a zonas de frecuencias menores que los anti-

cipados; hecho que ya había sido sugerido anteriormente. P. Tarte (1965).

La banda más pequeña (510 La y 536 Pr) no puede asignarse con seguridad, aunque tal vez pueda ser originada por una combinación de una de las fundamentales con un modo de la red.

*Parte experimental.* Los espectros fueron obtenidos en la forma usual, trabajando con la técnica de pastillas de Br K y empleando un espectrofotómetro IR Perkin Elmer 125.

#### BIBLIOGRAFIA

- BARAN, E. J. (1967). Tesis Doctoral, Facultad de Química y Farmacia, Univ. Nal. de La Plata.
- BARAN, E. J. and AYMUNINO, P. J. (1968). *Some remarks about the influence of cations on the characteristic vibrations of inorganic oxoanions.* Anales Asoc. Quím. Arg. En prensa.
- BERDOT, J. L. (1966). *Etude de Certains Gallates de Terres Rares.* Tesis Fac. Sciences Paris.
- BERTAUT, F. et FORRAT, F. (1956). *Etude des combinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline.* C. R. des Séances de l'Acad. des Sc. 232, 1219.
- HALFORD, R. (1946). *Motion of Molecules in Condensed Systems. I.* Jour Chem. Phys. 14, 8.
- LAPERCHES, J. P. et TARTE, P. (1966). *Spectres d'absorption infrarouge de borates de terres rares.* Spectrochim. Acta, 22, 1201.
- LAST, J. T. (1957). *IR-Absorption studies on Ba TiO<sub>3</sub> and related materials.* Prys. Revs. 105, 1740.
- MOELLIER, T. and KING, G. L. (1953). *Some Observations on High Temperature Gallate, (III) Formation.* Jour. of the Amer. Chem. Society, 75, 6050.
- MOELLER, T. (1963). *The Chemistry of the Lantanides.* Reinhold.
- MERWIN, H. E. (1913). *Media of high refraction for refractive index determination with the microscope; also a set of permanent standard media of lower refraction.* Journ. Washington Acad. Sci., III, 35-40.
- PERRY, C. H. (1965). *Far IR Reflectance Spectra and Dielectric Dispersion of Materials having the perovskite and related structures.* Japan, J. App. Physics., 4, 564.
- REMEIKA, J. P. (1956). *Growth of single crystal rare earth orthoferrites and related compounds. I.* Am. Chem. Soc. 78, 4259.
- ROTH, R. S. (1957). *Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub> type compounds.* Jour. of Research. of the Nat. Bureau of Standard., 58, 75.
- RUGGIERO, A. y FERRO, R. (1954). *Orthogallites of rare earth elements.* Atti. Accad. Nazl. Lincei Rend; Classe Sci. Fis. Mat. e Nat. 17, 48.

- TARTE, P. (1963). *Applications nouvelles de la spectrométrie infrarouge a des problemes de cristalochimie*. Silicates Ind. 28, 345.
- (1967). *Infrared spectra of the inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $AlO_4$  tetrahedra and  $AlO_6$  octahedra*. Spectrochim. Acta, 23 A, 2127.
- WELLS, A. F. (1963). *Structural Inorganic Chemistry*. 3rd. Edit. Clarendon Press, Oxford.

La Plata, 25 de junio de 1968.