

Das Infrarotspektrum von LaGaO₃

Infrared Spectrum of LaGaO₃

ENRIQUE J. BARAN

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Z. Naturforsch. **30b**, 136–137 [1975]; eingegangen am 23. September 1974)

Lanthanum Gallate, IR Spectrum, Vibrational Assignment

The IR spectrum of LaGaO₃ is reported and discussed in comparison with those of related compounds. The valence force constant for the Ga–O bonds is also estimated.

Über die Schwingungseigenschaften von Ga–O-Bindungen ist noch sehr wenig bekannt (vgl. z. B.^{1,2}). Deswegen beschäftigen wir uns zur Zeit mit der Analyse von Schwingungsspektren einiger Verbindungen, welche diese Bindung besitzen. In dieser Notiz teilen wir die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung von LaGaO₃ mit.

LaGaO₃ gehört zu einer Reihe von Gallaten, welche mit den Ferriten der Seltenen Erden (LnFeO₃) verwandt sind. Sie besitzen also, wie diese, ein orthorhombisch verzerrtes Perovskit-Gitter³. Die Verzerrung nimmt in der Reihe von LaGaO₃ zu LuGaO₃ zu.

Das Infrarot-Spektrum des LaGaO₃ im Bereich zwischen 800 und 100 cm⁻¹ ist Abb. 1 zu entnehmen. Wie man erkennen kann, ist dieses Spektrum ziemlich einfach. Diese Tatsache spricht (wie später näher erläutert wird) eindeutig für eine nur ganz geringe Verzerrung des Gitters. Es scheint also im Prinzip möglich, dieses Spektrum wie dasjenige eines idealen Perovskits zu behandeln und zu interpretieren.

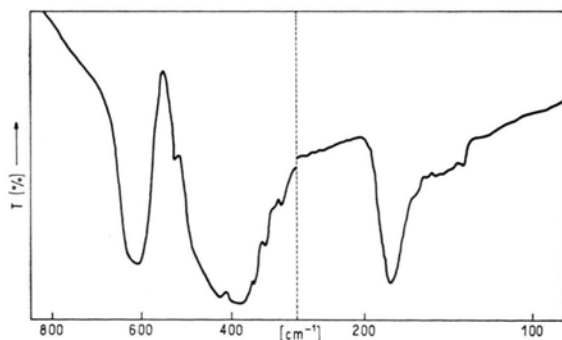


Abb. 1. Infrarotspektrum von LaGaO₃.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. BARAN, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, La Plata, Argentinien.

Für ein kubisches Perovskit-Gitter (Raumgruppe O_h¹ mit $Z = 1$) klassifizieren sich die optischen Schwingungen wie folgt^{4,5}:

$$\Gamma_{\text{Opt.}} = 3 F_{1u} + F_{2u}.$$

Von diesen Schwingungen sind die drei dreifach entarteten F_{1u}-Spezies IR-aktiv, während die F_{2u} inaktiv ist.

Die vier Schwingungen kann man, näherungsweise, wie folgt einteilen und beschreiben⁵: $\nu_1(F_{1u})$ ist die Ga–O-Valenzschwingung der „GaO₆“-Oktaeder; $\nu_2(F_{1u})$ ist im wesentlichen eine OGaO-Deformationsschwingung, die aber auch mit La–O-Schwingungen gekoppelt ist; $\nu_3(F_{1u})$ ist eine Translation des gesamten „GaO₆“-Gerüsts gegenüber den La³⁺-Kationen und $\nu_4(F_{2u})$ ist wiederum eine Deformationsschwingung des Oktaeders.

An Hand der Ergebnisse zahlreicher Untersuchungen an verschiedenen AMO₃-Perovskitverbindungen (vgl. z. B.^{4–8}) kann man schon mit ziemlicher Sicherheit Frequenzbereiche für die verschiedenen Schwingungen abgrenzen: Die Banden welche bei höchster Frequenz auftreten, werden hauptsächlich durch Streckungen der M–O-Bindungen hervorgerufen, während diejenigen, die bei den niedrigsten Frequenzen auftreten, (gewöhnlich unter 250 cm⁻¹) durch Bewegungen der A-Kationen gegenüber den „MO₆“-Oktaedern entstehen. Die Banden im mittleren Bereich (300 bis 500 cm⁻¹), welche sowohl auf eine Änderung von A wie auch von M ansprechen, werden von Bewegungen hervorgerufen, in welchen beide Atomsorten mitschwingen. In grober Näherung kann man jedoch sagen, daß es sich grundsätzlich um Deformationsschwingungen der „MO₆“-Gruppen handelt.

Nach den bereits erläuterten Zusammenhängen läßt sich das beobachtete IR-Spektrum von LaGaO₃ wie folgt deuten: Die gut definierte Bande bei 610 cm⁻¹ ist der $\nu_1(F_{1u})$ -Schwingung zuzuschreiben; die starke und breite Bande mit Zentrum bei 390 cm⁻¹ (mit schwachen Peaks bzw. Schultern bei 575, 480, 420, 350, 320 und 290 cm⁻¹) ist der $\nu_2(F_{1u})$ -Schwingung zuzuordnen, während die wiederum gut definierte Bande bei 183 cm⁻¹ sicherlich der $\nu_3(F_{1u})$ -Schwingung zuzuschreiben ist.

Das ganze Spektrum zeigt sehr deutlich, daß keine großen Verzerrungen vorhanden sind. Dafür spricht einerseits die Tatsache, daß sowohl ν_1 wie auch ν_2 praktisch nicht aufgespalten sind (bei einem orthorhombischen Perovskit, Raumgruppe D_{2h}¹⁶, müßten beide Schwingungen dreifach aufspalten^{4,5}) und andererseits das Fehlen einer Bande die einwandfrei der $\nu_4(F_{2u})$ -Schwingung zuzuschreiben ist. Die Intensität mit welcher diese Bande auftritt, wird gewöhnlich als Maß für die Verzerrung des idealen kubischen Gitters angesehen (vgl. z. B.⁵). In unserem Spektrum könnte vielleicht die schwache Schulter bei 320 cm⁻¹ der ν_4 -Schwingung zugeordnet werden. Da im vorliegenden Fall die Verzerrung ganz gering ist, müßte sie ja auch, wenn überhaupt, nur ganz schwach auftreten.

Die zwei Hauptabsorptionsbanden (ν_1 und ν_2) liegen weiterhin auch im Erwartungsbereich für kondensierte GaO_6 -Gruppen, der gewöhnlich zwischen 500 und 600 cm^{-1} angenommen wird^{1,2}. Auch $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Korund-Struktur, Ga^{3+} -Ionen in oktaedrischen Lücken) zeigt eine starke und breite IR-Absorptionsbande zwischen ca. 700 und 450 cm^{-1} .

Schließlich haben wir auch noch eine grobe Abschätzung der Kraftkonstante für die Ga-O-Bindung an Hand des einfachen Modells einer „linearen zweiatomigen Kette“ (vgl. z. B. ^{10,11}) gemacht; d. h.

$$\lambda_1 = 2(\mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{O}}) K,$$

wobei $\lambda_1 = 4\pi^2 c^2 \nu_1^2$ ist und μ_{Ga} und μ_{O} die reziproken Massen der Gallium- und Sauerstoff-Atome sind. Hieraus ergibt sich für K ein Wert von 1,43 $\text{mdyn}/\text{Å}$. Da aber \bar{K} eine lineare Kombination von Kraftkonstanten darstellt¹¹, liegt der richtige Wert für die Ga-O-Valenzkraftkonstante wahrscheinlich um 10 bis 15% niedriger, also bei ungef. 1,25 $\text{mdyn}/\text{Å}$.

Experimentelles

LaGaO_3 wurde durch Festkörperreaktion eines stöchiometrischen Oxidgemisches ($\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) und in Anwesenheit eines sechsfachen Überschusses an PbO , welches als Schmelzmittel dient, dargestellt (Methode von REMEIKA^{12,13}). Die Reinheit der Proben wurde analytisch bestätigt und auch das entsprechende Pulverdiagramm³ wurde zur Charakterisierung herangezogen.

Die IR-Spektren im Bereich zwischen 800 und 250 cm^{-1} wurden an dünnen KBr-Preßlingen des Festkörpers mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer gemessen. Die Spektren im fernen IR wurden an Polyäthylen-Preßlingen, an einem Hitachi-FIS 3-Gerät aufgenommen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

¹ A. N. LAZAREV, Vibrational Spectra and Structure of Silicates, Consultant Bureau, N. York 1972.

² P. TARTE, Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur, Liege 1965.

³ M. MAREZIO, J. P. REMEIKA u. P. D. DERNIER, Inorg. Chem. **7**, 1337 [1968].

⁴ M. COUZI u. P. V. HUONG, J. Chim. Phys. **69**, 1339 [1972].

⁵ M. COUZI u. P. V. HUONG, Ann. Chim. **9**, 19 [1974].

⁶ G. V. SUBBA RAO, C. N. R. RAO u. J. R. FERRARO, Appl. Spectr. **24**, 436 [1970].

⁷ A. P. LANE, D. W. A. SHARP, J. M. BARRACLOUGH,

D. H. BROWN u. D. A. PATERSON, J. Chem. Soc. A, **1971**, 94.

⁸ J. T. LAST, Phys. Rev. **105**, 1740 [1957].

⁹ W. B. WHITE, Mat. Res. Bull. **2**, 381 [1967].

¹⁰ G. TURRELL, Infrared and Raman Spectra of Crystals. Academic Press, London 1972.

¹¹ H. J. BECHER, Angew. Chem., Intern. Ed. **11**, 26 [1972].

¹² J. P. REMEIKA, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4259 [1956].

¹³ E. J. BARAN, J. L. BERDOT, C. R. CORTELEZZI u. A. M. INIGUEZ, Rev. Museo de La Plata (n. Serie) Secc. Geol. **7**, 1 [1968].