

Fig. 5. Espectros IR de las muestras $Cr_xTi_{1-2x}Nb_xO_2$ ($x = 0,0; x = 0,09$ y $x = 0,20$) calcinadas a $1.200^\circ C$.

temperaturas, presentan la misma forma con ligeras variaciones de absorción de unas muestras a otras. La disminución de la simetría del Cr^{3+} en este caso, puede explicar los desdoblamientos de bandas observadas y los desplazamientos de las bandas de absorción hacia longitudes de onda mayores (menores energías).

En la fig. 5 se presentan los espectros IR obtenidos para algunas de las muestras calcinadas a $1.200^\circ C$. Se puede destacar la aparición en todos ellos las mismas bandas, que van haciéndose más anchas al aumentar la sustitución, lo que estaría de acuerdo con la formación de disoluciones sólidas.

4. CONCLUSIONES

La formación de disoluciones sólidas de estequiometría $Cr_xTi_{1-2x}Nb_xO_2$ con estructura rutilo se produce en todo el rango de composiciones comprendido entre los compuestos TiO_2 y $CrNbO_4$, es decir, para $0 \leq x \leq 0,5$. La fase rutilo se detecta a temperaturas inferiores en las muestras sintetizadas por el método gel polimérico que en las muestras preparadas mediante el método cerámico tradicional. Las disoluciones sólidas se forman a $1.000^\circ C$ por el método gel polimérico mientras se necesitan prolongados tratamientos térmicos a $1.200^\circ C$ por el método cerámico.

En las muestras cerámicas se detectó el compuesto $CrNbO_4$ como intermedio en la formación de las disoluciones sólidas mientras que en las muestras sintetizadas mediante el método gel polimérico no se observan picos de difracción que puedan asignarse a este compuesto.

5. BIBLIOGRAFIA

1. CARDA, J.; MONRÓS, G.; ESCRIBANO, P.; ORTS, M. J. y ALARCÓN, J.: Síntesis de la uvarovita. Estudio comparativo entre el método cerámico y el de formación de geles, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 28, 15-21 (1989).
2. ZELINSKI, D. J.J. y UHLMANN, D. R.: Gel Technology in ceramics, *J. Physics Chem. Solids*, 10, 1.069-1.090 (1984).
3. LIVAGE, J.: The gel route to transition metal oxides, *J. Solid State Chem.*, 64, 322-330 (1986).
4. Programa POWCAL. Dpto. de Química. Universidad de Aberdeen. U.K.
5. Programa LSQC. Dpto. de Química. Universidad de Aberdeen. U.K.

BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 31 (1992), 5, 332-336

Estudio de la entrada de Zr^{4+} y Ti^{4+} en la red del $Nd_3Ga_5O_{12}$

V. CANTAVELLA*, M. C. MARTI*, G. MONROS*, M. A. CARDA*, J. ALARCON**

* Dept. Ciències Exptals. Area Química Inorgànica. Univ. Jaume I Castelló

** Dept. Química Inorgànica. Fac. Ciències Químiques. Univ. València

RESUMEN. Estudio de la entrada de Zr^{4+} y Ti^{4+} en la red del $Nd_3Ga_5O_{12}$.

Se ha estudiado la formación de soluciones sólidas con estructura granate en el sistema $Nd_3Ga_5O_{12}-MO_2-CaO$ (donde $M = Zr^{4+}, Ti^{4+}$). La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo tanto por vía tradicional como a través de una coprecipitación de los cationes formadores de la red. La caracterización ha sido realizada fundamentalmente mediante difracción de rayos-X, con la aplicación de métodos automáticos de refinamiento de estructuras. Con ello se ha comprobado que los cationes Zr^{4+} y Ti^{4+} sustituyen al Ga^{3+} en posiciones octaédricas, aunque se puede dar una cierta distribución en posiciones tetraédricas en el caso del Ti^{4+} , y se han establecido los límites de solución sólida para ambos sistemas.

PALABRAS CLAVE. Granates, coprecipitación.

ABSTRACT. Study of the Zr^{4+} and Ti^{4+} incorporation to the $Nd_3Ga_5O_{12}$ lattice.

The formation of solid solutions with garnet structure in $Nd_3Ga_5O_{12}-MO_2-CaO$ ($M = Zr^{4+}, Ti^{4+}$) system has been studied. The synthesis has been made by conventional and coprecipitation techniques. The structural characterization has been carried out by X-ray diffraction. By automatic methods has been clarified octahedral substitution of the Ga^{3+} by these tetravalent ions, although it was possible a minimum tetrahedral substitution of the Ga^{3+} by Ti^{4+} , and solid solutions limits have been established.

KEY WORDS. Garnets, coprecipitation.

1. INTRODUCCION

Los granates por sus amplias posibilidades cristaloquímicas se han convertido en objeto de muchos estudios e innumerables aplicaciones tecnológicas. La relación composición-estructura-propiedad, queda patente en la mayor parte de las investigaciones que sobre estos materiales se realizan, intentando obtener composiciones con unas propiedades predeterminadas. Los granates naturales, dada su rigidez estructural, presentan bastantes limitaciones a la hora de introducir en la red cationes de interés tecnológico. La aparición de los granates Y₃Fe₅O₁₂ (YIG), Y₃Al₅O₁₂ (YAG), Y₃Ga₅O₁₂ (YGaG), ofrece muchas posibilidades en ese sentido, de manera que a partir de ellos se han desarrollado, por sustitución de elementos principales o simplemente por dopaje, muchos materiales con importantes aplicaciones tecnológicas (1).

Siguiendo esta línea de investigación se plantea el estudio de la introducción de elementos tetravalentes como el Zr y Ti (IV) en la estructura granate Nd₃Ga₅O₁₂ (NdGaG). Esta sustitución es interesante desde el punto de vista de modificación de los espectros de emisión de distintos centros activos, dada la modificación de la rigidez estructural que pueden proporcionar, así como los cambios en la fuerza de campo cristalino sobre determinados cationes (interesante en la modificación de espectros de absorción), etc. En definitiva, toda una serie de características que pueden resultar adecuadas para el desarrollo de ciertas propiedades. Por otro lado, resulta también de interés el abaratamiento de los costes de estos productos al sustituir elementos como el galio por otros elementos más baratos (2).

El objetivo que se pretende es sintetizar y caracterizar soluciones sólidas con estequiometría {A}₃{B}₂(C)₃O₁₂, representando {A} la ocupación de los huecos dodecaédricos por los cationes voluminosos, en nuestro caso A = Nd³⁺ y Ca²⁺, {B} la ocupación de huecos octaédricos, siendo B = Ga³⁺, Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺, y (C) la ocupación de huecos tetraédricos, que en el presente trabajo ha sido el Ga³⁺ en todos los casos. Posteriormente se establecen el intervalo de formación de solución sólida granate y la distribución de los cationes Zr⁴⁺ y Ti⁴⁺ en huecos octaédricos y tetraédricos.

2. CARACTERIZACION EXPERIMENTAL

La caracterización de los materiales comprende fundamentalmente difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Siemens, modelo D500, con cátodo de Cu y filtro de Ni, analizando en el intervalo de 10-80° 2θ. También se ha determinado la evolución de los parámetros de red por aplicación de métodos automáticos [programas LSQC (3) y PARAMB (4)], y se ha llevado a cabo un estudio de espectroscopía infrarroja (IR), con un espectrofotómetro (Perkin-Elmer modelo 1330), con base de tratamiento de datos modelo 3600 a través del programa CDS13, realizándose la preparación de las muestras con la técnica de pastillas de KBr, y analizando en el rango de frecuencias entre 1.000-201 cm⁻¹. La aplicación del método Rietveld se ha llevado a cabo con la versión DBWS-9006 (5).

Se han preparado una serie de composiciones correspondientes a la introducción del Zr⁴⁺ en el NdGaG, formando

TABLA I

COMPOSICIONES PREPARADAS EN EL SISTEMA
Ca_xNd_{3-x}Zr_xGa_{5-x}O₁₂

Muestra	Grado de sustitución (x)	Descripción
*NdGaG	0.00	Nd ₃ Ga ₅ O ₁₂
NZ02	0.20	Ca _{0,2} Nd _{2,8} Zr _{0,2} Ga _{4,8} O ₁₂
NZ05	0.50	Ca _{0,5} Nd _{2,5} Zr _{0,5} Ga _{4,5} O ₁₂
*NZ1	1.00	CaNd ₂ ZrGa ₄ O ₁₂
*NZ125	1.25	Ca _{1,25} Nd _{1,75} Zr _{1,25} Ga _{3,75} O ₁₂
NZ150	1.50	Ca _{1,5} Nd _{1,5} Zr _{1,5} Ga _{3,5} O ₁₂
*NZ175	1.75	Ca _{1,75} Nd _{1,25} Zr _{1,75} Ga _{3,25} O ₁₂
NZ2	2.00	Ca ₂ NdZr ₂ Ga ₃ O ₁₂

TABLA II

COMPOSICIONES PREPARADAS EN EL SISTEMA
Ca_xNd_{3-x}Ti_xGa_{5-x}O₁₂

Muestra	Grado de sustitución (x)	Descripción
*NdGaG	0.00	Nd ₃ Ga ₅ O ₁₂
NT02	0.20	Ca _{0,2} Nd _{2,8} Ti _{0,2} Ga _{4,8} O ₁₂
*NT035	0.35	Ca _{0,35} Nd _{2,65} Ti _{0,35} Ga _{4,65} O ₁₂
NT05	0.50	Ca _{0,5} Nd _{2,5} Ti _{0,5} Ga _{4,5} O ₁₂
*NT065	0.65	Ca _{0,65} Nd _{2,35} Ti _{0,65} Ga _{4,35} O ₁₂
*NT1	1.00	CaNd ₂ TiGa ₄ O ₁₂
*NT110	1.10	Ca _{1,1} Nd _{1,9} Ti _{1,1} Ga _{3,9} O ₁₂
*NT125	1.25	Ca _{1,25} Nd _{1,75} Ti _{1,25} Ga _{3,75} O ₁₂
NT150	1.50	Ca _{1,5} Nd _{1,5} Ti _{1,5} Ga _{3,5} O ₁₂

* Muestras obtenidas por vía coprecipitación y cerámica.

soluciones sólidas de estequiometría Ca_xNd_{3-x}Zr_xGa_{5-x}O₁₂ (tabla I), y del Ti⁴⁺ en la misma red, Ca_xNd_{3-x}Ti_xGa_{5-x}O₁₂ (tabla II). La síntesis de estos materiales se ha realizado a partir de los precursores relacionados en la tabla III por dos

TABLA III

PRECURSORES UTILIZADOS

Vía cerámica	Vía coprecipitación
Nd ₂ O ₃ (99.9 %) Rhone-Poulenc	Nd ₂ O ₃ (99.9 %) Rhone-Poulenc
β-Ga ₂ O ₃ (99.99 %) Merck y Aldrich	β-Ga ₂ O ₃ (99.99 %) Merck y Aldrich
TiO ₂ (anatasa) (Q. P.) Probus	TiCl ₄ (>99 %) Merck
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (98 %) Aldrich y Scharlau	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (98 %) Aldrich y Scharlau
CaCO ₃ (Q. P.)	CaCl ₂ ·2H ₂ O (>99.5 %) Merck

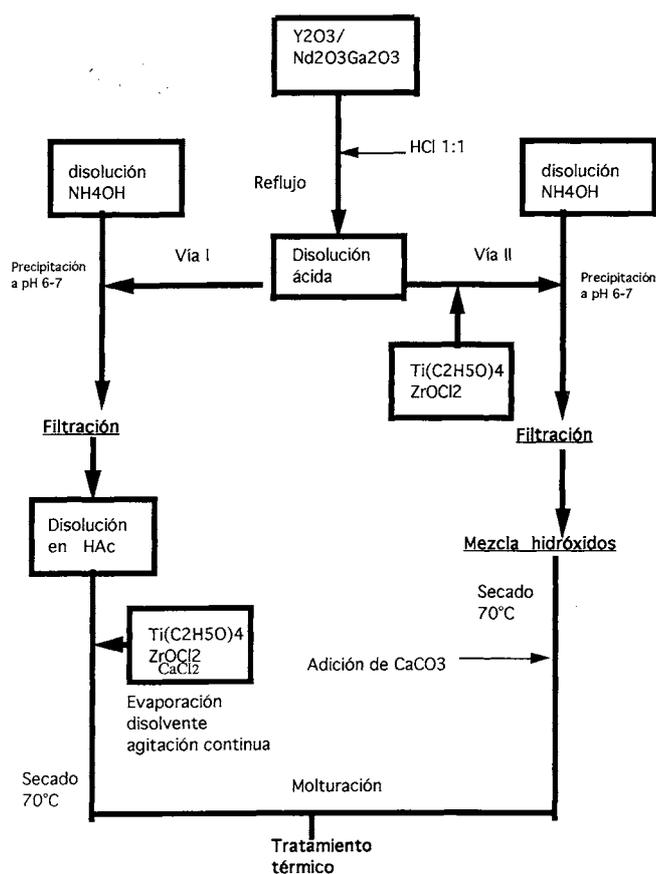


Fig. 1. Esquema de síntesis por el método de coprecipitación.

métodos: una vía tradicional, de calcinación de la mezcla de óxidos o sales de fácil descomposición, y por vía coprecipitación de los hidróxidos, favoreciendo una mayor homogeneización y por tanto menores temperaturas de obtención y compuestos más estequiométricos.

Por vía cerámica, se realiza una primera etapa en la que se moltura la mezcla de reactivos con mortero de ágata, adicionando acetona para facilitar la homogeneización de la mezcla. Posteriormente se somete a un tratamiento térmico que intercala varias etapas de calcinación con procesos de remolturación mediante lo cual se crean nuevas superficies de reacción que favorecen el proceso.

Para la coprecipitación de los hidróxidos se han seguido dos caminos diferentes (fig. 1): la precipitación de dos de los cationes por separado (cationes formadores de la red de NdGaG) y posterior disolución en un medio ácido comple-

jante (vía I), y la precipitación conjunta de todos los cationes excepto el Ca^{2+} que se añade posteriormente por vía tradicional (vía II).

Inicialmente se ha procedido a la disolución de los óxidos de Nd o Y y del óxido de Ga. Esto se ha podido lograr sometiendo a reflujo estos óxidos en medio ácido clorhídrico 1:1.

En la vía I se precipita con amoníaco a un pH aproximado de 7 y se filtra el precipitado gelatinoso que aparece. Este filtrado tiene por objeto la eliminación parcial de cloruros, suficiente como para no tener problemas apreciables de volatilización del GaCl_3 en el posterior tratamiento térmico. Tras el filtrado procedemos a la disolución del precipitado en medio ácido débil. A la disolución ácida añadimos posteriormente las cantidades estequiométricas del resto de precursores, que se disuelven sin problemas.

En la vía II no se añade el Ca^{2+} junto con el resto de precursores, siendo introducido posteriormente tras el secado por mezcla en estado sólido.

El ciclo térmico al que se han sometido las muestras viene esquematizado en la fig. 2.

El rango de temperaturas que se ha establecido en este ciclo térmico abarca desde temperatura ambiente hasta 1.300°C , para el caso de las muestras preparadas por vía cerámica, y hasta 1.000°C , para las muestras preparadas por vía coprecipitación (vía I). En el caso de la vía II de coprecipitación ha sido necesario elevar la temperatura hasta 1.300°C .

Los tiempos de retención se han establecido con el propósito de alcanzar un grado de avance máximo de la reactividad, de manera que se pudiesen obtener fases granate con la estequiometría definida. Sin embargo, no son necesarios tiempos tan largos, sino que son suficientes tiempos de seis horas en las etapas intermedias y tiempos entre doce y veinticuatro horas a la máxima temperatura.

El seguimiento de las reacciones se ha llevado a cabo a través de DRX, observándose una clara diferencia de reactividad entre el método cerámico y la coprecipitación; en la vía cerámica, la fase granate se desarrolla a partir de las fases óxidos precursores y precisa de una temperatura, para su completa formación, más elevada que en el caso de la coprecipitación, en la que la fase granate se obtiene a partir de un sistema de alta homogeneidad y tamaño de partícula muy pequeño.

A pesar de ello, la síntesis cerámica no deja de ser un método adecuado y los resultados son buenos, aunque es necesario alcanzar temperaturas relativamente altas (1.300°C).

En el método de coprecipitación, las dos vías utilizadas presentan resultados satisfactorios. No obstante diferían en la reactividad, o sea, en la temperatura de obtención de las fases granate. Así mientras en la primera de las vías, se obtienen los productos a unas temperaturas mucho más bajas de las necesarias en la vía tradicional (alrededor de 750°C), en la segunda vía no hay apenas diferencias con la mezcla de los reactivos en estado sólido.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La introducción del Zr^{4+} en el sistema granate NdGaG, parece llevarse a cabo con formación de solución sólida en un rango de sustitución entre 0 y un valor próximo a 1,9, al

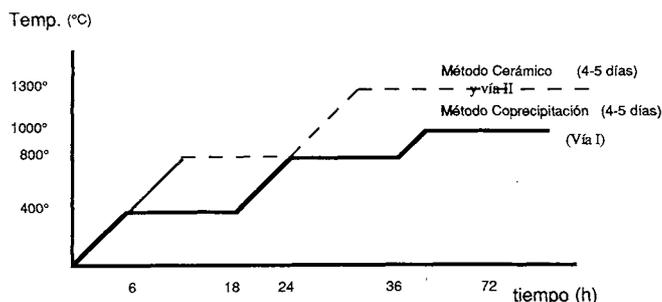


Fig. 2. Ciclo térmico utilizado en la síntesis de las distintas muestras.

menos así lo refleja la presencia de fases secundarias para el último de los valores. La medida de parámetros de red (tabla IV) da como resultado una evolución lineal del tamaño

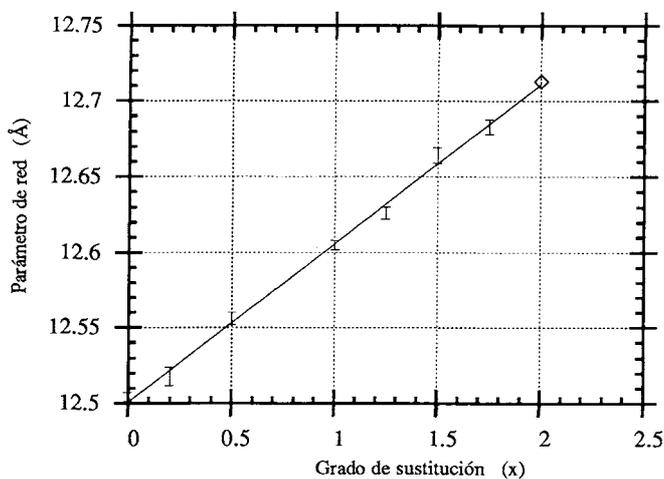
TABLA IV

VALORES DE LOS PARAMETROS DE RED PARA DISTINTAS MUESTRAS DEL SISTEMA Ca_xNd_{3-x}Zr_xGa_{5-x}O₁₂

Muestra (Grado de sustitución)	LSQC	PARAMB
0.00	12.504 ± 0.001	12.504 ± 0.002
0.20	12.518 ± 0.003	12.52 ± 0.01
0.50	12.556 ± 0.002	12.56 ± 0.01
1.00	12.605 ± 0.001	12.604 ± 0.002
1.25	12.626 ± 0.002	12.628 ± 0.007
1.50	12.664 ± 0.003	12.66 ± 0.01
1.75	12.683 ± 0.003	12.685 ± 0.005
*2.00	12.713	

* Aparecen fases secundarias.

de celda unidad con el grado de sustitución (fig. 3), lo que hace pensar en una única posición de entrada del Zr⁴⁺ en la estructura granate, y que de acuerdo con la bibliografía (1 y 6) y ante la preferencia del Ca²⁺ por posiciones dodecaédricas, hacen pensar en una sustitución octaédrica para el Zr⁴⁺.



□ Aparecen fases secundarias

Fig. 3. Evolución del parámetro de red en el sistema Ca_xNd_{3-x}Zr_xGa_{5-x}O₁₂

El análisis de los espectros IR (tabla V y fig. 4) indica poca evolución del tamaño de los huecos tetraédricos, ya que no hay desplazamiento energético importante de las bandas asignadas al Ga tetraédrico, mientras que sí se observa una disminución energética de las bandas del Ga octaédrico (7) hasta un grado de sustitución x=1, consecuencia del aumento de tamaño de esta subred, así como un cambio en la estructura de estas bandas a partir de este grado de sustitución. Este cambio se atribuye al dominio de unas bandas relacio-

TABLA V

BANDAS VIBRACIONALES PARA LAS MUESTRAS GRANATES EN EL SISTEMA Ca_xNd_{3-x}Zr_xGa_{5-x}O₁₂

Muestra	Bandas observadas (cm ⁻¹)
NdGaG	652, 591, 560, 450, 382, 318
NZ1	651, 617, 606, 551, 392, 377, 315
NZ125	651, 609, 554, 390, 374, 309
NZ175	651, 613, 589, 549, 399, 360, 304, 257

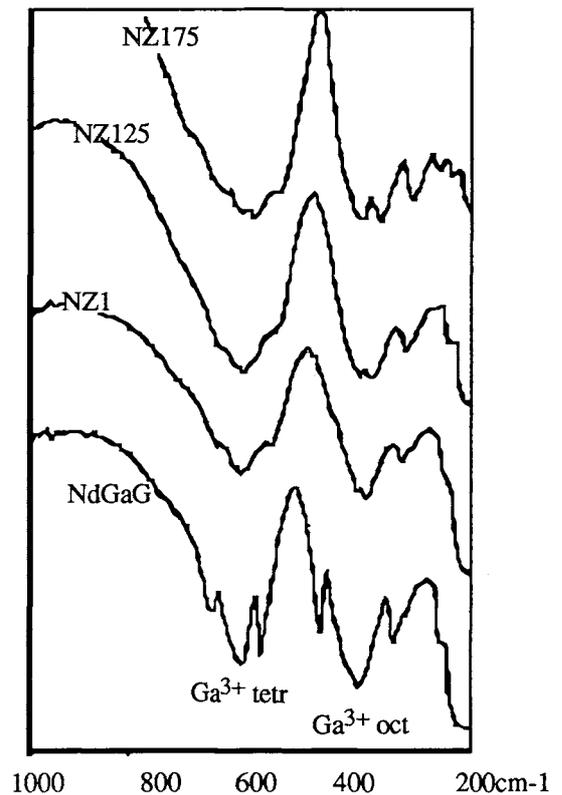


Fig. 4. Espectros IR en el sistema Ca_xNd_{3-x}Zr_xGa_{5-x}O₁₂.

nadas con el Zr octaédrico, si bien las bandas correspondientes a modos vibracionales puros de este octaedro se espera que solapen con las bandas tetraédricas del Ga³⁺, y por tanto no se observen.

Cabe pensar en que el límite de solución sólida se alcance por un excesivo aumento del tamaño dodecaédrico.

La entrada de Ti⁴⁺ en el NdGaG es menos clara que el caso del Zr⁴⁺ debido a la posibilidad de ocupación por parte de este catión tanto de huecos octaédricos como tetraédricos (8). Según se observa en la fig. 5, aparece ahora un límite inferior de solución sólida y otro superior. Dado el pequeño tamaño del Ti⁴⁺ era de esperar que su entrada en la estructura granate no fuese posible hasta logra reducir el tamaño de ésta en cantidades apreciables. Así, los difractogramas indican la presencia de fase secundaria por debajo de un grado de sustitución de x=0.35. La solución sólida vuelve a ser inestable por encima de x=1.25. En el rango de solución sólida la medida de los parámetros de red proporciona una

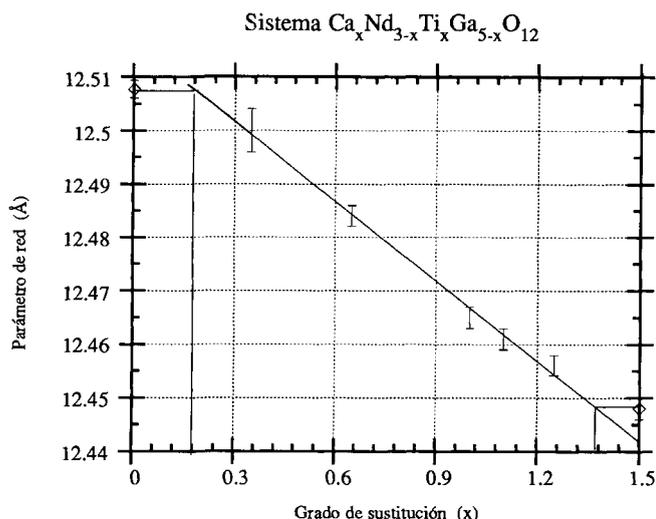


Fig. 5. Evolución del parámetro de red en el sistema $\text{Ca}_x\text{Nd}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, señalando los límites de solución sólida.

evolución que en principio podría considerarse lineal. La entrada del Ti^{4+} se daría de forma importante en una única posición, la octaédrica.

Sin embargo, y dado que por razones de cristalografía y estructura electrónica el Ti^{4+} puede ocupar posiciones tetraédricas, cabe plantearse esta posibilidad. Se ha tratado de vislumbrar la presencia de Ti tetraédrico mediante espectroscopía IR, resultando una banda que se solapa con la del Ga^{3+} tetraédrico (9). La aplicación de DRX al problema es tema de controversia, y de hecho existen autores (1) que afirman la imposibilidad de resolver la distribución del galio entre las posiciones granate mediante esta técnica. A pesar de ello se ha tratado de aplicar un programa de resolución de estructuras cristalinas, basado en el conocido método Rietveld, sobre datos de DRX de polvo en el caso de una muestra con un grado de sustitución en titanio bastante alto ($x=1.25$). El planteamiento de la posibilidad de una sustitución Ga^{3+} tetraédrico parece una hipótesis plausible frente a los datos de difracción y de hecho parece alcanzarse una mejora en el índice de ajuste para una composición dada por:



4. CONCLUSIONES

El método de síntesis no convencional que se ha llevado a cabo en este estudio proporciona sistemas de tamaño de partícula pequeño y alta homogeneidad, lo cual permite la obtención de las fases granate a temperaturas mucho menores que por la vía tradicional de mezcla de óxidos.

— El Zr^{4+} entra en la estructura del granate $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ en posiciones octaédricas, formando solución sólida hasta un grado de sustitución x ligeramente inferior a 1.90.

— La entrada del Ti^{4+} se da a lo largo de un rango de solución cuyos límites quedan establecidos en un intervalo inferior $x = 0.2-0.35$, y un intervalo superior 1.25-1.50. Esta entrada se da básicamente en posiciones octaédricas, aunque no se descarta la posibilidad, en pequeño grado, de sustituciones tetraédricas del Ga^{3+} por el Ti^{4+} .

En una posterior etapa del trabajo se plantea analizar las repercusiones de la introducción de estos elementos tetravalentes sobre elementos activos frente a la absorción óptica, tanto a nivel de cambios en la intensidad de absorción como en el desplazamiento de las bandas del espectro visible de los cromóforos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este trabajo mediante el Proyecto UJI-Fundación Caixa Castelló, número C. E. 25.015/92.

6. REFERENCIAS

- GELLER, S.: Crystal Chemistry of the Garnets. *Z. Kristall.* Bd 125, S 1-47 (1967).
- CARDA, J.; MONRÓS, G.; TENA, M. A.; ESCRIBANO, P.; CANTAVELLA, V. y ALARCON, J.: Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Ed. Soc. Esp. Ceram. Vidr. y Faenza Editrice Ibérica, p. 165-181, Castellón, 1992.
- Programas de cálculo de parámetros de red adaptados a un ordenador personal por nuestra unidad de investigación. Universidad de Aberdeen, Reino Unido.
- MARTÍNEZ-RIPOLL, M.: Instituto Rocasolano, CSIC.
- SAKTHIVEL, A. y YOUNG, R. A.: School of Physics, Georgia Institute of Technology. Atlanta (1990).
- ITO, J. y FRONDEL, C.: Synthetic Zirconium and Titanium Garnets. *Am. Mineral.*, 52, may-june, 773-781 (1967).
- BEREGI, E. y HILD, E.: IR Spectra of some Rare-Earth Iron Gallium Garnets. *Acta Phys. Hung.*, 61 (2), 235-238 (1987).
- ESPINOSA, G. P.: A Crystal Chemical Study of Titanium (IV) and Chromium (III) substituted Yttrium Iron and Gallium Garnets. *Inorg. Chem.*, 3 (6), 848-850 (1964).
- TARTE, P.; RULMONT, A.; LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M.; CAHAY, R. y WINAND, J. M.: Vibrational Spectroscopy and Solid State Chemistry. *Solid State Ionics* 42, 177-196 (1990).