

13  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio del Sistema  
 $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$ .”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

JOSÉ APULEYO HERNÁNDEZ PÉREZ



México, D.F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

280648



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

<b>Presidente:</b>	Prof. Mercedes Meijueiro Morosini
<b>Vocal:</b>	Prof. María Elena Villafuerte Castrejón
<b>Secretario:</b>	Prof. María de Lourdes Chávez García
<b>1<sup>er</sup> Suplente</b>	Prof. Margarita Chávez Martínez
<b>2<sup>do</sup> Suplente</b>	Prof. María del Pilar Gutiérrez Amador

Sitio donde se desarrollo el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales.



*Ma Elena Villafuerte*

---

Asesor

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

---

Sustentante

José Apuleyo Hernández Pérez

2

/

3

# Dedicatoria

Con todo el amor que ella merece:

"Aún vives aquí, lo sé simplemente por que existes en mí  
En la nobleza de mis actos, en la habilidad de mis manos creadoras, en la humildad y la sencillez al ser agradecido  
Pero, sobre todo, cuando iluminas mis pensamientos con la inteligencia que posees para resolver mis obstáculos.

Habitas en mí, en cada momento de mi vida, el alimento para seguir adelante,  
El ejemplo por llegar a ser alguien, la presencia para no claudicar  
Y siendo hoy una etapa importante en mi vida, quiero expresar con tanto orgullo,  
Que he podido llegar a ella por medio de la mujer a quien le quiero decir antes que a nadie:  
"Gracias mamá"

Dedicada en su memoria a mi madre Doña Raquel Pérez Coba †.

Y conjuntamente de manera muy especial a mi padre, quien junto a ella me mostraron con su ejemplo, aún cuando no se tiene nada y ahora tener todo lo más importante en una familia, el camino para lograr ser alguien, creyendo siempre en mí: Don Quirino Hernández Pérez.

A mis Hermanas: que me enseñaron a conocer y respetar el mundo de la mujer: Irma, Lorena, Lucrecia y Marta de Jesús, además de compartir mis sueños, ser confidentes y cómplices de los momentos más importantes de mi vida en su forma muy especial y de gran unión que tienen para hacerlo.

A mis hermanos José Ignacio, Ramón y Guillermo que a pesar de las adversidades, el tiempo y la distancia siempre han creído en mí.

A quien ha compartido a mi lado las adversidades que implicaron este trabajo, apoyando y comprendiéndome durante todo el tiempo invertido, especialmente para que algunas de mis ideas quedasen claras, gracias a ti por todo tu amor: Edgar de Jesús Waldo Silva.

A todos mis sobrinos por dejarse querer y que me han dado el obsequio de compartir mis hermanos formando parte de su educación y cariño, siendo de esta forma, como he conocido por instantes el valor de ser un padre.

A mis cuñadas que han sabido mantener la prudencia para convivir y apoyar a la familia. Y a mis cuñados que en su momento me han brindado el apoyo cuando lo he necesitado.

Y a todos mis amigos que por su número me sería imposible nombrar sin olvidar a alguien, pero que siempre me hicieron sentir alguien importante cada vez que se acercaron a mí en confianza por los motivos en que un amigo sabe que puede confiar.

## Agradecimientos

*Dr. María Elena Villafuerte Castrejón, por ser más que mi asesora de tesis, gracias por el apoyo, consejos y observaciones para impulsarme a convivir en forma profesional en lo que más amamos y defendemos para salir adelante, gracias por enseñarme a conocer y amar la Dulmica, nuestro modo de vida.*

*A los miembros del jurado por el tiempo invertido durante la revisión de este trabajo, así como de la disposición para la presentación del examen profesional, a pesar de las adversidades.*

*A Leticia Baños quien es parte medular de mi trabajo y al compartirme sus conocimientos pude no sólo concluirlo, si no además, interesarme por conocer el mundo de los materiales, a través de la difracción de rayos-X.*

*Al Dr. José Chávez Carvayar por su amistad ante todo y por el apoyo y ayuda incondicional ofrecidos cuando aún sin conocerme me brindó en los momentos más difíciles.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad, que alguna vez el IPN me negara a pesar de tener el nivel, que ésta institución sí supo valorar, quedando inscrito en la Facultad de Dulmica a quien le debo lo que soy, y además, por el apoyo recibido a través de la beca otorgada por medio del proyecto PAPIIT- IN105895, con la que fue posible concluir mis estudios.*

*Al Instituto de Investigaciones en Materiales quien me cobijara perteneciendo a él como alumno asociado, permitiendo así que fuera posible la realización de este trabajo apoyándome con la infraestructura con la que cuenta.*

*Y a todas las personas que contribuyeron a mi formación académica desde sus inicios, con aprecio a mis profesores: Adulfa Bravo, María Luisa Hatz, Carlos Juárez Cruz, Rosa María Ronzón, Eduardo Villagrán, Armando Veltrán, Alejandro Baera y Amado Salvador.*

*Partes de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:*

Primer Congreso Nacional de Cristalografía. San Luis Potosí, México, 24-28 de noviembre de 1997

A. Hernández-Pérez, J. Chávez-Carvayar, M. E. Villafuerte-Castrejón.  
Caracterización de la nueva fase  $\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$  por difracción de rayos-X



Reunión de Invierno 1998 "New Horizons in Material Science" Juriquilla, Querétaro.  
28-30 de Enero de 1998









A. Hernández -Pérez, J.A. Chávez -Carvayar, M.E. Villafuerte-Castrejón  
Estudio de los compuestos con estructura tipo perovskita con formula  $\text{RE}_2\text{BaMO}_5$ .



9<sup>th</sup> CIMTEC World Ceramics Congress and forum on Materials. Florencia, Italia. 15-19 de junio, 1998.

A. Hernández-Pérez, J.A. Chávez-Carvayar and M.E. Villafuerte-Castrejón  
Solid solutions and New Phase in the System  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ -  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

*Los dos últimos, publicado en memorias de congresos cuyo contenido se presenta en el Anexo II.*

	<b>OBJETIVO</b>		2
	<b>INTRODUCCIÓN</b>		2
	<b>ANTECEDENTES</b>		7
	<b>Soluciones Sólidas</b>		8
	Substitucionales e Intersticiales		8
	Mecanismos de Formación más Complejos		9
	Métodos Experimentales de Estudio		11
	Difracción de rayos-X		11
	Medidas de Densidad		13
	Cambios en otras Propiedades		14
	<b>Rayos-X</b>		15
	Producción de rayos-X		15
	Cristales		18
	Índices de Miller		19
	Ley de Bragg		20
	Método de Polvos		21
	Aplicación		25
	Análisis Cuantitativo		26
	Determinación de Parámetros de Celda		26
	Limitaciones		26
	Asignación de Índices de Miller.		27
	<b>TÉCNICA EXPERIMENTAL</b>		29
	Método de Síntesis		30
	Caracterización		31
	Densidades Experimentales		38
	Asignación de Índices de Miller y		38
	Determinación de Parámetros de Celda		39
	<b>RESULTADOS</b>		40
	Estudio de las Soluciones Sólidas		41



CONCLUSIONES



50



ANEXO I

52



BIBLIOGRAFÍA

67



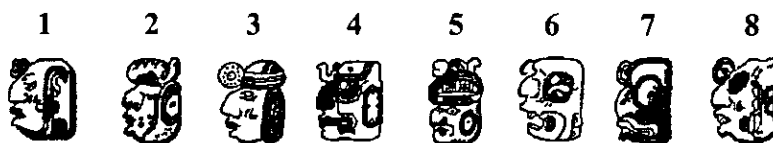
ANEXO II

70



Descripción de figuras:

Glifos de la Numeración Maya



Cuauhaicalli de Moctezuma I



Almena decorativa azteca



Tecuizma: caracol  
Símbolo azteca del nacimiento  
y la fertilidad.



Dios del comercio haciendo  
fuego, Códice de Madrid.



Sacerdote Maya, tomado de  
Los frescos de Tulum.



Dios de la estrella polar con un glifo de maíz  
Y otro que juntos representan la abundancia,  
Códice de Madrid



Sección sur del mural de la Biblioteca Universidad Nacional Autónoma de  
México, realizado por Juan O'Gorman



# INTRODUCCIÓN



## OBJETIVO:

Llevar a cabo la síntesis y la caracterización de las posibles fases existentes en el sistema  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$ .

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, con las grandes innovaciones tecnológicas aplicando materiales cerámicos, existe un gran interés generalizado por los investigadores en aprovechar eficientemente los recursos que ofrece el intercambio de información y la interacción de instituciones a través de sus grupos de investigación a nivel internacional, para llevar a cabo un amplio dinamismo en el desarrollo del estudio y la aplicación en un futuro próximo de nuevos materiales. Es por ello, que el objetivo de nuestro estudio se basa en los compuestos de óxidos de tierras raras con metales de transición. Intentando con ello, expandir más aún el universo de estos nuevos materiales.

Los compuestos que contienen iones de cobre con valencia mixta y específicamente los de la familia  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  entre otros deficientes en oxígeno, conforman una importante serie que ha sido estudiada recientemente debido a su alta  $T_c$  de superconductividad<sup>1</sup>. Sin embargo, se conoce que dentro de este grupo de óxidos, la familia  $(\text{RE}^{3+})_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ , no muestra esta propiedad, ya que son aislantes y además, presentan nuevas fases similares que cristalizan en nuevos tipos estructurales.

Un número importante de este tipo de compuestos fueron aislados en forma conjunta con sus respectivos superconductores y caracterizados por difracción de rayos-X aunque publicados por diversos autores en la literatura especializada con menor interés ya que se centraron principalmente en los compuestos superconductores; por lo que se propone un análisis de sus estructuras electrónicas más minucioso que permitirá obtener mayor información sobre la superconductividad en sistemas relacionados de dos maneras distintas, estructural y estequiométricamente<sup>2,3</sup>.



Abundando un poco más en los óxidos con estequiometría general  $(RE^{3+})_2BaM^{II}O_5$  donde RE es un elemento perteneciente a las tierras raras y M a un metal de transición(nd) estos compuestos muestran algunas propiedades estructurales y fisicoquímicas muy interesantes como son: propiedades magnéticas y ópticas<sup>4</sup>, de ahí el interés por llevar a cabo un minucioso estudio cristalográfico.

A pesar de su idéntica estequiometría, estos óxidos ternarios presentan diferentes tipos estructurales, dependiendo del catión  $RE^{3+}$  y/o  $M^{II}$  presentes en la red.

Las posibles coordinaciones son del tipo plano cuadrado(P), tetraédrico(T) (coordinación 4, p.e., C4P ó C4T), pirámide cuadrada(C5) y octaédrica (C6) **Tabla I**.

**Tabla I.** Tipos Estructurales de los Óxidos  $RE_2BaZnO_5$ <sup>5</sup>

M\R	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Co			*	*	*	*	*	**	**	*	**	**	**	*	*
Ni			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**	**	*
Cu	⊗			⊗	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*
Zn	◇			◇	*	*	*		*	*	*	*	*		
Pd	⊗		⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗							
Pt				⊗	⊗	⊗	⊗								

- ⊗ Estructura tipo  $Nd_2BaPtO_5$ ; G.E.  $P_4/mbm$ .  
 ◇ Estructura tipo  $Nd_2BaZnO_5$ ; G.E.  $I_4/mcm$ .  
 \* Estructura tipo  $Sm_2BaCuO_5$ ; G.E.  $Pnma$ .  
 \* Estructura tipo  $Nd_2BaNiO_5$ ; G.E.  $Immm$ .

El primer tipo estructural (tetragonal) correspondiente al grupo espacial  $P_4/mbm$ ,  $Z=2$  que se representa por  $Nd_2BaMO_5$  ( $M = Pt, Pd, Cu$ ) con unidades cuya coordinación del metal se encuentra dentro de un plano cuadrado (C4P). Siendo esto posible en el caso de que los iones de tierra rara sean grandes. **Fig. 1(b)**.

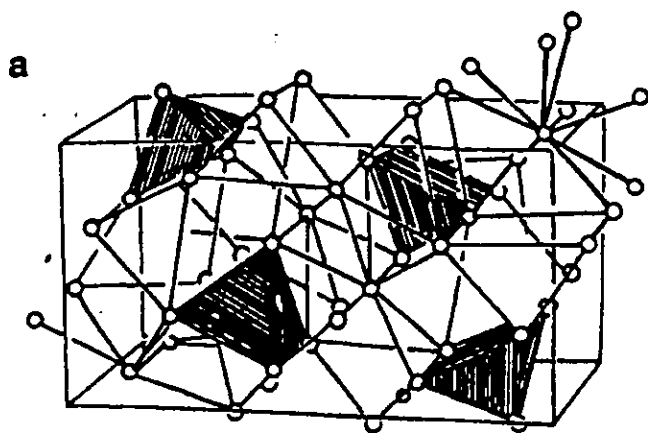


El segundo tipo estructural (tetragonal) correspondiente al grupo espacial  $I_4/mcm$ ,  $Z=4$  se representa por  $Nd_2BaZnO_5$ . Este sistema se caracteriza por la presencia de grupos aislados tetraédricos de  $ZnO_4$  (C4T). Fig. 1(d)

La tercera estructura (ortorrómbica) con grupo espacial  $Pnma$ ,  $Z=4$ , presenta unidades aisladas cuya coordinación para M es de pirámide de base cuadrada (C5), representada principalmente por  $Sm_2BaCuO_5$ . Este tipo de estructura puede ser descrita para  $M= Cu, Ni$  ó  $Co$  con diferentes tierras raras. Fig. 1(a)

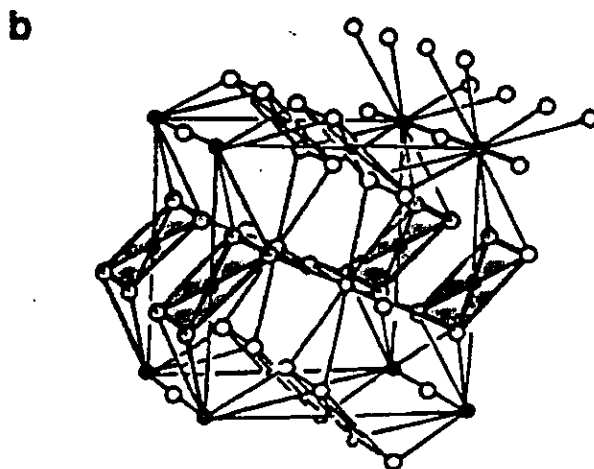
El cuarto y último tipo estructural (ortorrómbica) se representa por  $Nd_2BaNiO_5$  del grupo espacial  $Immm$  y  $Z=2$ , donde el  $Ni^{2+}$  presenta una coordinación de oxígenos octaédrica (C6) formando cadenas infinitas paralelas a lo largo del eje  $a$  de la celda unidad. Los únicos compuestos conocidos con esta estructura son los que contienen  $Ni$  ó  $Co$  y los átomos más grandes de tierras raras<sup>6</sup>. Fig. 1(c)

Figura 1. Familias estructurales con estequiometría  $RE_2BaMO_5$

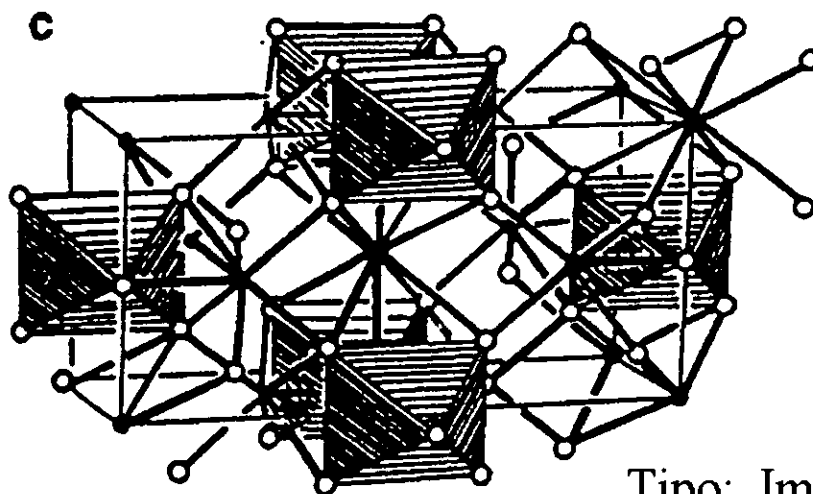


Tipo:  $Pnma$

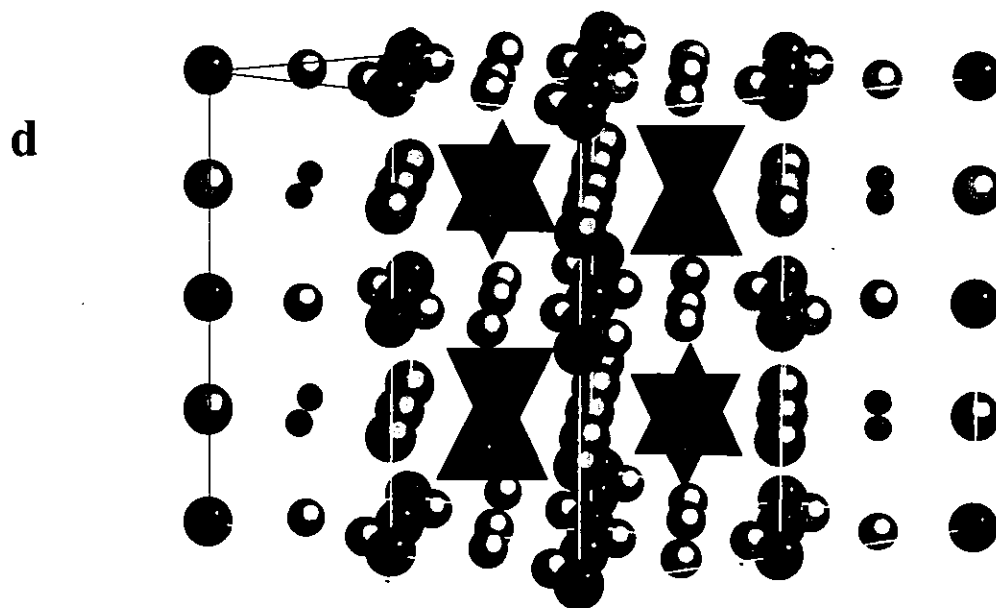
Enfatizando la coordinación del poliedro metálico:



Tipo:  $P4/mbm$



Tipo: Immm



Tipo: I4/mcm

Pero además recientemente Saez-Puche<sup>7</sup> ha reportado la existencia de dimorfismo para los compuestos  $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$  y  $\text{Dy}_2\text{BaCoO}_5$ , los cuales cristalizan en los grupos espaciales  $Pnma$  y  $Immm$  respectivamente, dependiendo de las condiciones de síntesis. En su trabajo se muestra el fenómeno de dimorfismo como una característica general de éstos óxidos  $\text{RE}_2\text{BaMO}_5$ , donde podemos observar las relaciones estructurales que explican la transición de fase  $Pnma \rightarrow Immm$  en términos cristalográficos.

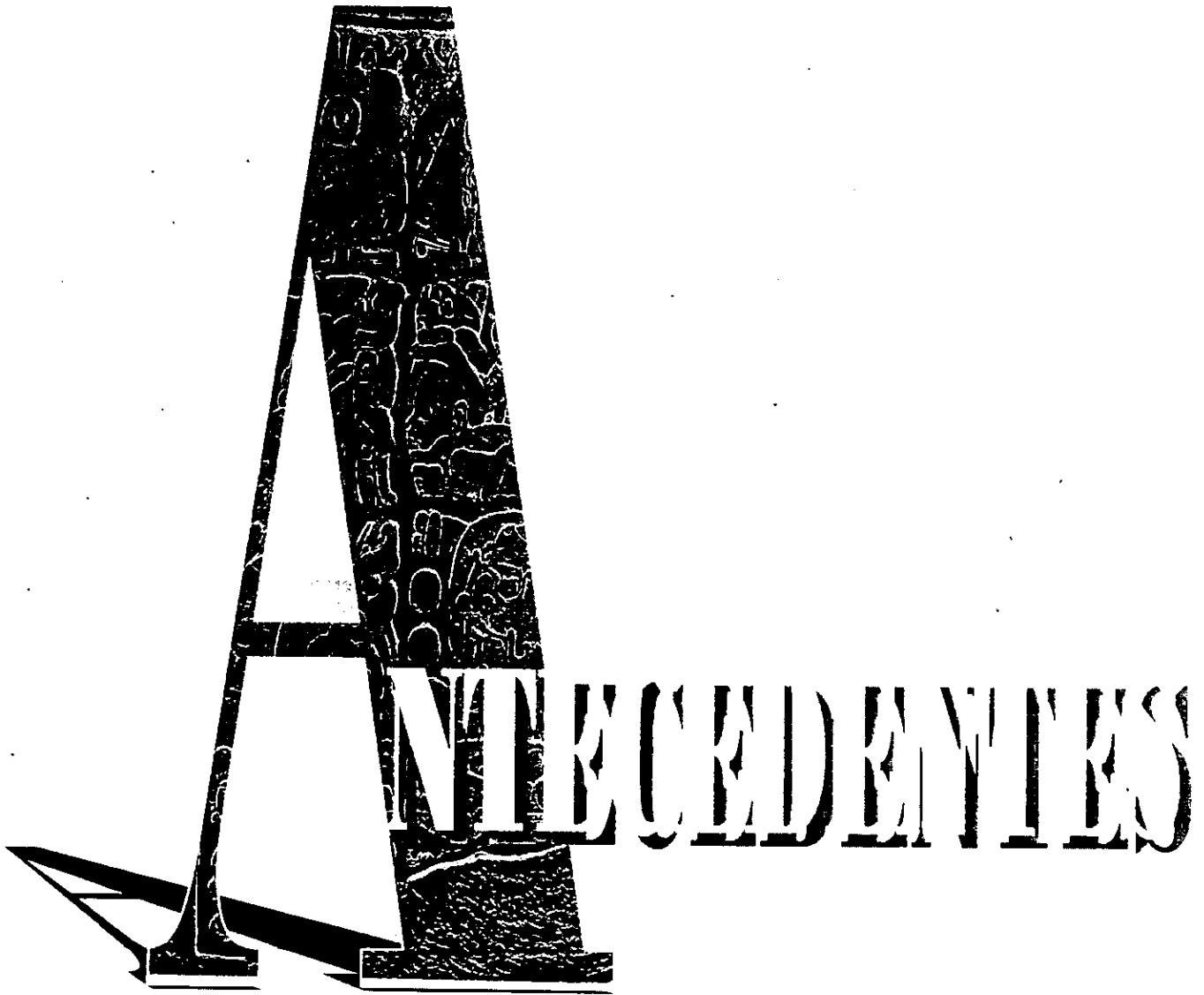
De acuerdo con lo anterior, nuestro objetivo se deriva de los pocos estudios que se han llevado a cabo alrededor de los compuestos de esta gran familia y específicamente con



$M^{II}=Zn$ , asimismo, aún no se han reportado en la literatura especializada estudios relacionados en sistemas binarios donde se intercambien los elementos de tierra raras (RE), además, como se ha mencionado anteriormente, éstos compuestos pueden cristalizar en varios tipos estructurales y existe la posibilidad observar alguno nuevo, por otra parte, se ha elegido estudiar este sistema por que muy recientemente se han hecho estudios del catión  $Eu^{3+}$  en el compuesto  $Eu_2BaZnO_5$ , el cual presenta propiedades luminiscentes<sup>4</sup> y que posteriormente sería interesante observar las variaciones que se presentaran en las soluciones sólidas obtenidas así como en la fase nueva.

Finalmente, en este trabajo se presentan los primeros resultados de la síntesis por reacción en estado sólido y la caracterización estructural por difracción de rayos-X por el método de polvos de los compuestos  $La_2BaZnO_5$ ,  $Eu_2BaZnO_5$ . Las soluciones sólidas formadas en el sistema binario  $La_2BaZnO_5$ - $Eu_2BaZnO_5$  con fórmula,  $Eu_{2-x}La_xBaZnO_5$  y  $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$ . De esta última solución sólida se reporta el límite de solubilidad y la variación de los parámetros de la celda en función del valor de  $x$ .

La síntesis y la caracterización fueron realizadas con la finalidad de relacionar la composición con los cambios estructurales y con sus propiedades magnéticas y ópticas, las cuales se estudiarán posteriormente.



*Estela de 8 glifos en un dintel de piedra de Yaxcillán de la cultura Maya, Palenque-México*





## SOLUCIONES SÓLIDAS

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable, es decir, son una serie de compuestos que se forman al introducir en una red cristalina uno o varios iones, y en el cual se debe conservar básicamente el mismo arreglo cristalino del componente puro. A menudo, ciertas propiedades de materiales como la conductividad y el ferromagnetismo, se modifican por el cambio en la composición, de tal forma, que estos cambios nos proporcionan un camino para formar soluciones sólidas de nuevos materiales que puedan tener propiedades específicas.

Una serie simple de soluciones sólidas puede clasificarse como:

- a) **Substitucional**; en este caso, el átomo ó ion que será introducido en la matriz de la estructura pura, reemplaza directamente un átomo ó ion de la misma carga, ocupando el lugar del átomo que substituyó. Fig. 2
- b) **Intersticial**; en este otro tipo la especie que se introduce ocupa un sitio que normalmente se encuentra vacío en la estructura del cristal, siendo así que ni átomos ó iones son removidos de la matriz.

Si en las soluciones sólidas intersticiales los cationes son más pequeños que los aniones, la substitución intersticial de cationes ocurre con mayor frecuencia que la substitución de aniones<sup>8</sup>.

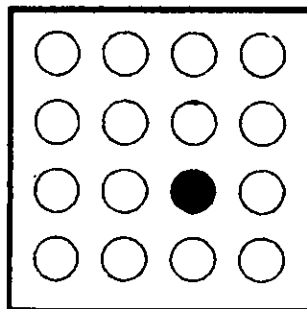
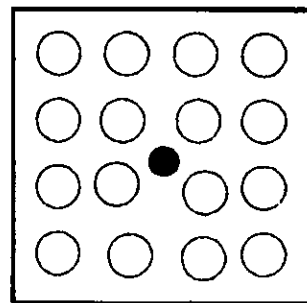


Fig. 2 Sitios Substitucionales

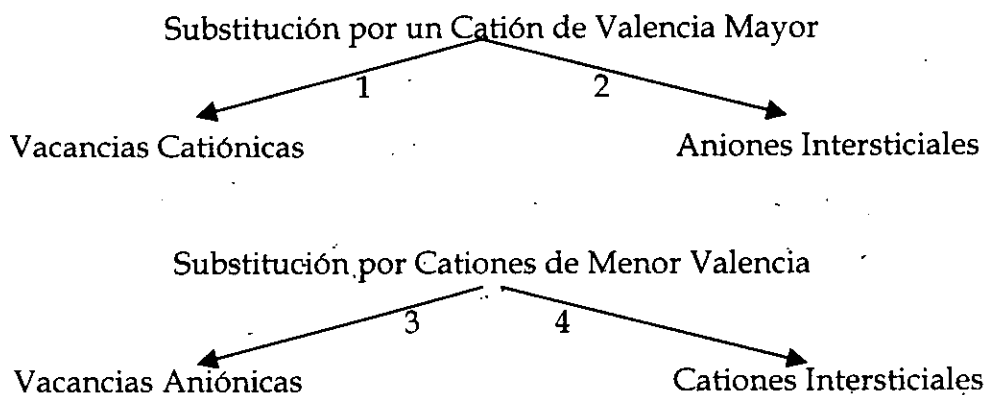


Sitios Intersticiales



En principio, con estos dos tipos básicos de soluciones sólidas se puede observar que existe una considerable variedad de mecanismos más complejos, derivados de la formación de soluciones sólidas en donde se dan simultáneamente estos tipos de sustitución (tanto mecanismos del tipo sustitucional como del tipo intersticial) y/o por la introducción de iones de diferente carga<sup>9</sup>.

Al considerar lo que puede pasar cuando ocurre la sustitución de un catión, en donde los cationes involucrados presentan una diferencia en sus cargas, podemos distinguir que se pueden generar cuatro posibilidades:



Una combinación similar es posible para la sustitución de un anión, pero, esto no se considera por que la sustitución de un anión no frecuentemente en la formación de soluciones sólidas.

1) Vacancias Catiónicas:

Si el catión que se introduce en la estructura anfitrión tiene una carga menor que la del catión a reemplazar necesita generar cambios en el orden de los átomos para preservar la electroneutralidad. Un cambio posible es la de crear vacancias cationicas.

2) Por el contrario, si el catión que se introduce en la estructura tiene una carga mayor que la del catión reemplazado, el balance de la carga puede mantenerse creando una vacancia (aniónica).

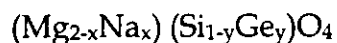


3) Aniones Intersticiales: El otro mecanismo por el cual un catión de mayor valencia puede substituirse por uno de menor carga, es creando al mismo tiempo aniones intersticiales.

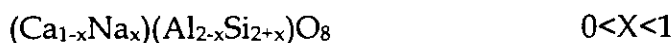
4) Finalmente, la alternativa al mecanismo de vacancias aniónicas, es crear cationes intersticiales al mismo tiempo que un catión de menor carga es substituido por uno de mayor carga.

Sin embargo pueden suceder una variedad de otros mecanismos complejos de formación de soluciones sólidas, dos de los cuales son los siguientes:

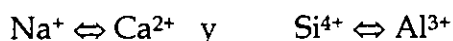
Primero, procesos en los que se llevan a cabo dos substituciones simultáneamente, por ejemplo, en la síntesis de olivinas, donde el  $Mg^{2+}$  puede ser reemplazado por  $Fe^{2+}$  y al mismo tiempo  $Si^{4+}$  por  $Ge^{4+}$  donde la solución sólida se representa como:



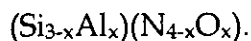
La substitución de iones puede realizarse aún cuando las cargas de los iones sea diferente, siempre y cuando la electroneutralidad prevalezca, por ejemplo en el caso del sistema plagioclasa-feldespato - albita  $CaAl_2Si_2O_8 - NaAlSi_3O_8$ , en donde se forma un intervalo de soluciones sólidas cuya fórmula queda como:



y las dos substituciones que ocurren simultáneamente son:



Y el segundo, los procesos que involucran la doble substitución, la cual se presenta por ejemplo en los *sialones*, soluciones sólidas en el sistema Si-Al-O-N, establecidas sobre la matriz de la estructura del compuesto  $Si_3N_4$ . En los sialones el  $Si^{4+}$  es parcialmente reemplazado por el  $Al^{3+}$  y el  $N^{3-}$  es parcialmente reemplazado por el  $O^{2-}$  conservando así por este camino el balance de las cargas, quedando el mecanismo de substitución escrito con la fórmula:



Finalmente en la formación de soluciones sólidas hemos observado que existen diferentes mecanismos de substitución, los cuales pueden llegar a ser muy complejos quizá muy difíciles de describir. Las técnicas experimentales que se usan en el estudio de las soluciones sólidas son: difracción de rayos-X, medidas de densidad, cambios en las propiedades como la actividad térmica y el DTA (análisis térmico diferencial).



## MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS

Existen dos caminos principales en los cuales el método de difracción de rayos-X de polvos puede ser utilizado para estudiar a las soluciones sólidas.

Una de ellas, es tan sencillo como tomar sus huellas digitales; este método consiste en llevar a cabo un análisis cualitativo de la fase estudiada.

El objetivo es determinar la cristalinidad de las fases que estén presentes en la muestra sin que sea necesariamente medir el patrón de difracción de forma muy precisa.

El segundo camino es medir el patrón de polvos exacto, a fin de obtener información acerca de la composición de la solución sólida.

La información acerca de la composición de las soluciones sólidas puede obtenerse si los valores de los espacios  $d$  de las líneas de polvos son obtenidos a partir de medidas muy precisas.

Usualmente la celda unitaria se expande si un pequeño ión que existe en la celda se reemplaza por uno grande y viceversa. De la ley de Bragg y de los espacios  $d$ , un incremento en los parámetros de la celda unitaria conduce a un incremento en los espacios  $d$  de las líneas de polvos; es decir, todo el patrón se mueve a valores más bajos de  $2\theta$ , (si consideramos que usualmente no se mueven por la cantidad de la muestra.)

En cristales no cúbicos, la expansión o contracción de la celda unitaria con el cambio en la composición puede no ser la misma para todos los 3 ejes y algunas veces un eje puede expanderse mientras que los otros se contraen o viceversa.

De acuerdo con la ley de Vegard los parámetros de una celda unitaria muestran un cambio lineal en función con la composición.

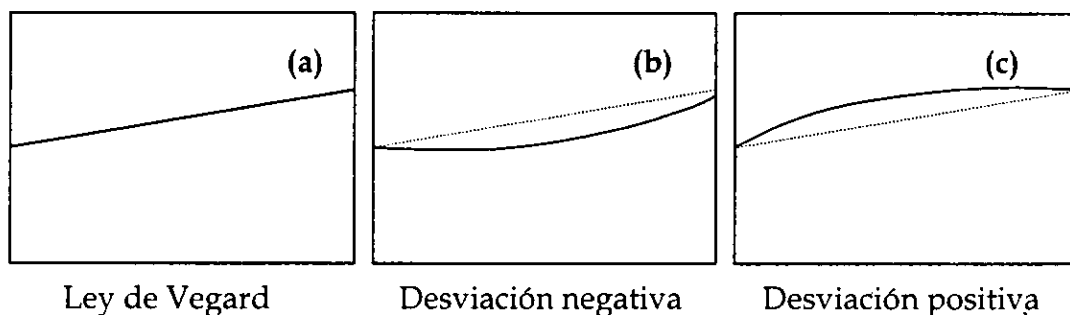
La ley de Vegard no es realmente una ley, sino que es una generalización que aplica a la formación de soluciones sólidas por sustitución o por distribución de iones al azar. Esto asume implícitamente que los cambios en los parámetros de la celda unitaria con la composición se encuentra gobernada puramente por los tamaños relativos de los iones que son activos en los mecanismos de las soluciones sólidas, ejemplo, los iones que reemplazan cada uno a otro en un mecanismo de sustitución simple.



Partiendo del comportamiento que tiene la ley de Vegard se puede observar que en muchas soluciones sólidas especialmente en metales, parece ser que no tienden a ser sistemáticamente correlacionados entre la dirección de la desviación (positiva o negativa) de la ley de Vegard y de las características estructurales de las soluciones sólidas.

En las soluciones sólidas no-metálicas, hay una correlación que puede ser observada entre la desviación positiva de la ley de Vegard Fig. 3c y el caso de inmiscibilidad dentro de la curva del diagrama de temperatura-composición de la solución sólida.

Fig. 3



Existen otros sistemas de soluciones sólidas que muestran desviaciones positivas de la ley de Vegard correlacionadas con las curvas de inmiscibilidad Fig. 4. Algunas veces, la desviación positiva de la ley de Vegard se ha utilizado para predecir previamente la presencia de un insospechado domo de inmiscibilidad. Una desviación negativa de la ley de Vegard en sistemas no-metálicos Fig. 3b se han evidenciado por una red de interacción atractiva entre diferentes iones (por ejemplo, en un sistema A-B, las interacciones A-B pueden ser más fuertes que el promedio de las interacciones de A-A y B-B).

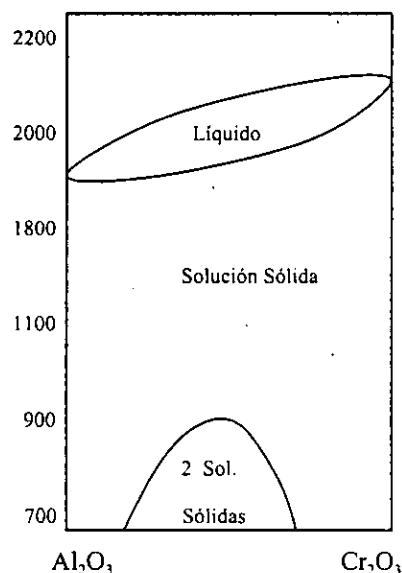


Fig. 4 Diagrama de fases para el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Hasta aquí se han considerado ejemplos de desviaciones suaves de la ley de Vegard. Cambios más abruptos o discontinuidades pueden ocurrir a ciertas composiciones y/o en el cambio de simetría de las soluciones sólidas, así como en algún cambio en el mecanismo de formación de las mismas.



## MEDIDAS DE DENSIDAD

Los mecanismos de formación de las soluciones sólidas pueden deducirse en algunas ocasiones por la medición de las densidades dentro de un intervalo de composiciones determinado.

Generalmente se dice que un mecanismo intersticial conduce a un incremento en la densidad por que un átomo ó ion extra es añadido a la celda unitaria, mientras que un mecanismo que envuelve la creación de una vacancia puede conducir a un decremento en la densidad.

La medida de densidades en las soluciones sólidas, no dan en detalle a nivel atómico la formación de vacancias o intersticios, con estos datos sólo se puede proponer un mecanismo general.

Los procedimientos para medir densidades, pueden realizarse por varias técnicas simples.

A) El volumen de unos cuantos gramos del material se miden por el desplazamiento de un líquido utilizando un picnómetro del cual se conoce su peso específico y volumen exacto. De la diferencia en peso del picnómetro lleno con el líquido por ejemplo  $\text{CCl}_4$ , y el picnómetro conteniendo el sólido y aforado con  $\text{CCl}_4$ , el volumen del sólido puede calcularse al conocer la densidad de la cantidad del líquido que se desplazó.

B) Otro método como el de flotación (float-sink method) donde unos cuantos cristales del materiales son suspendidos en diferentes líquidos que se encuentran en un intervalo de densidades, finalmente existirá alguno en el que el cristal ni se hundirá ni flotará, por lo tanto la densidad del cristal será igual a la de ese líquido.

C) Un buen método para realizar medidas de densidad en cantidades entre 10 y 100g es por el método de picnometría de desplazamiento de gas. Donde se utiliza un gas comprimido por ejemplo a 2 atmósferas, el volumen de una muestra es determinado por la diferencia de posición del pistón cuando se encuentra la muestra y el gas en la cámara y cuando únicamente se tiene el gas comprimido a la misma presión, aunque éste método tiene como desventaja la utilización de grandes cantidades de muestra, lo cual no siempre es posible.



## CAMBIOS EN OTRAS PROPIEDADES:

Muchos materiales sufren cambios abruptos en estructura o propiedades cuando se encuentran bajo tratamiento térmico. Los cambios pueden ser transiciones ferroeléctricas-paraeléctricas, variaciones de la temperatura de Curie, si el material forma una solución sólida, la temperatura de Curie usualmente varía con la composición. También puede ocurrir una transición directa polimórfica, que es la temperatura en la ocurre la transición, como en el caso cuarzo-tridimita. Estos cambios usualmente se estudian con facilidad a través de DTA, donde las transiciones de fase tienen una apreciable entalpía de transición.

## RAYOS-X

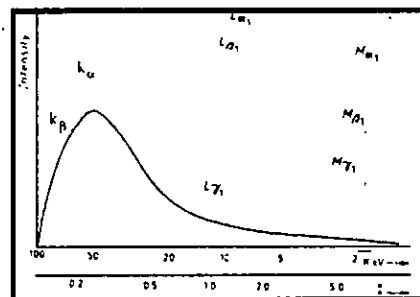
En el desarrollo de cualquier trabajo de investigación, la caracterización de los compuestos obtenidos mediante reacciones de síntesis, constituye una de las etapas cruciales para establecer: mecanismos de reacción, relaciones estructura-propiedades ó predecir productos de reacción.

La utilización de técnicas espectroscópicas tales como el Infrarrojo, Raman, Ultravioleta-Visible, Resonancia Magnética Nuclear y la Espectroscopía de Masas entre las más comunes son el medio ideal para lograr este fin, las cuales nos proporcionan una amplia aplicabilidad e información altamente confiable. Sin embargo la información estructural tridimensional más completa (que se obtienen para un compuesto), proviene de la determinación de su estructura por Difracción de rayos-X de monocristales, no así cuando el material estudiado se encuentra en forma policristalina (polvos), puesto que en esta excepción se recurre a la Difracción de rayos-X de polvos)<sup>10</sup>.

## PRODUCCIÓN DE RAYOS-X

Cuando los electrones son acelerados a través de una diferencia de potencial de  $\approx 50$  kV para caer sobre un ánodo metálico, el ánodo emite un espectro continuo de radiación X <<radiación blanca>> Fig. 5. Superpuestos a éste existen picos nítidos e intensos de rayos-X cuyas frecuencias son características del material empleado. Estos picos proceden de la expulsión forzada de un electrón de la capa K del átomo objeto del bombardeo y de la caída de un electrón de un capa L o M en su lugar, con emisión de un cuanto de rayos-X Fig. 6. Conforme aumenta la carga nuclear lo hace la energía del cuanto y por consecuencia la energía del pico<sup>11</sup>.

Fig. 5 Distribución de la intensidad de un ánodo





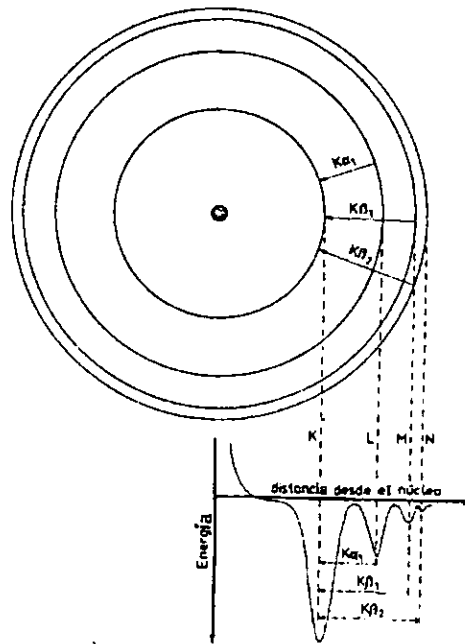


Fig. 6 Intensidad relativa y probabilidad de transición

Cuando los electrones tienen suficiente energía para ionizar alguno de los electrones 1s (nivel K) de cobre por ejemplo, un electrón de un orbital L(2p) ó M(3p) inmediatamente pasa a ocupar la vacante en el nivel 1s y la energía relacionada en la transición se emite como radiación X. Las energías de transición tienen valores fijos resultando un espectro de rayos-X característico. Fig. 7.

Para el cobre las transiciones son:

Transición	Tipo	$\lambda$ Å
2p $\rightarrow$ 1s	K $\alpha$	1.5418
3p $\rightarrow$ 1s	K $\beta$	1.3922

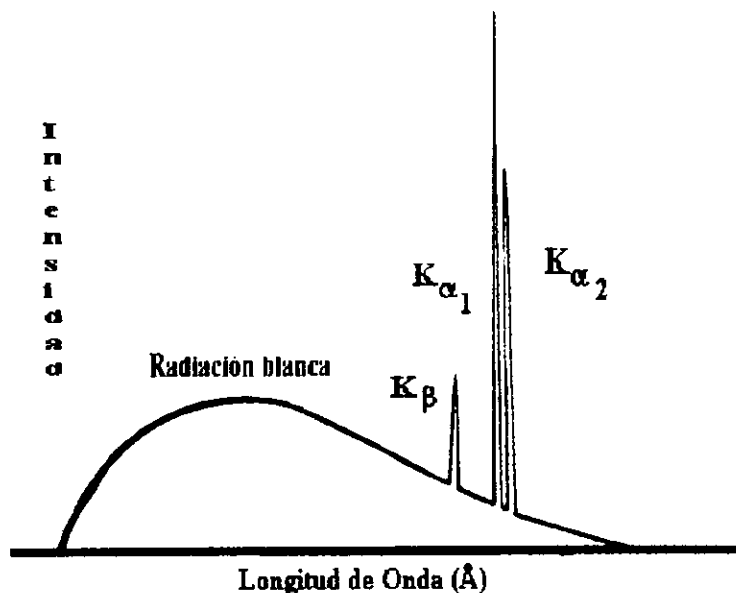


Fig. 7 Espectro de emisión de rayos-X de un metal (Cu, por ejemplo).

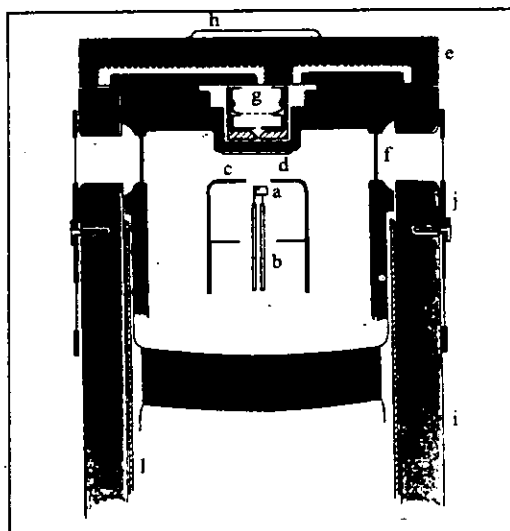


Fig. 8 Configuración de tubo de rayos-X

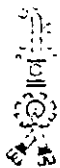
- a) Filamento en espiral
- b) Filamento conductor
- c) Cilindro Wehnelt
- d) Ánodo
- e) Bloque anódico conteniendo canales de agua
- f) Ventana de Berilio
- g) Montaje de filtro de agua
- h) Conductor insertado para prevenir la transmisión de radiación
- i) Torre del tubo de rayos-X
- j) Montaje para el filtro  $\beta$
- k) Sello de vidrio
- l) Aislante de trifoilo

La transición  $K_{\beta}$  ocurre con menor frecuencia que la transición  $K_{\alpha}$ , siendo ésta la radiación más intensa y por lo cual resulta la más aplicada en experimentos de difracción.

Se puede seleccionar un haz monocromático, es decir, sólo la longitud de onda de  $K_{\alpha}$ , refractando el haz de rayos-X aplicando la reflexión de Bragg a través de un cristal monocromador ó alternativamente usando un filtro metálico de elementos (Z-1) ó (Z-2) que absorberán considerablemente la emisión  $K_{\beta}$  de un elemento de número atómico Z. El cual se coloca en el orificio por donde han de salir los rayos-X del generador. Fig. 8. Para emisiones de rayos-X de cobre se utiliza un filtro de níquel y un filtro de Zr para la radiación de  $Mo^{12}$ .

La transición  $K_{\alpha}$  es en realidad un doblete,  $K_{\alpha_1} = 1.54051\text{Å}$  y  $K_{\alpha_2} = 1.54333\text{Å}$ , debido a que ésta tiene una insignificante diferencia de energía para los dos posibles estados spin del electrón en el nivel 2p, el cual

indica la transición, relativa a el spin de la vacante en el orbital 1s. En algunos casos al



emplear rayos-X, la difracción por las radiaciones  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  no se ha resuelto por lo que se observa una línea simple ó un punto de difracción en lugar de un doblete (por ejemplo en el difractor de polvos cuando se encuentra a bajo ángulo). En otros casos, los picos de difracción pueden observarse en forma separada, si se desea, esto se puede evitar eliminando el haz débil de la radiación  $K_{\alpha 2}$  desde la radiación incidente, lo cual se puede realizar usando el programa DIFFRACT/AT incluido en el software del difractor utilizado<sup>13</sup>.

## CRISTALES

Todas las sustancias son asociaciones de átomos individuales y casi todas las sustancias tienen un grado de orden o periodicidad en el acomodo de esos átomos.

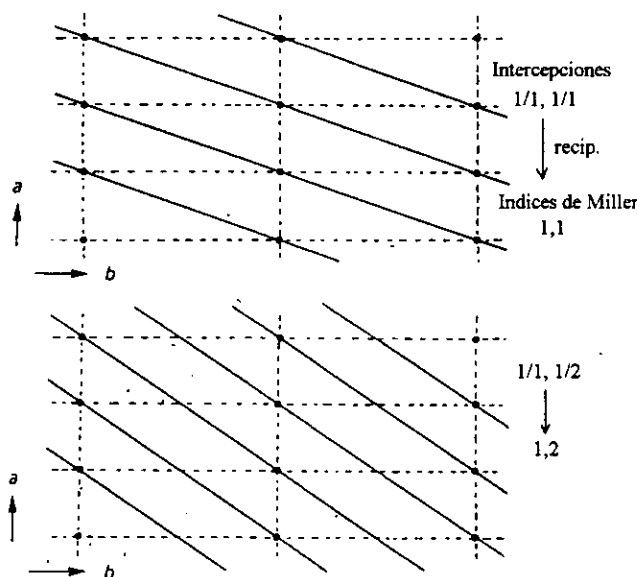
Un cristal puede definirse como un cuerpo homogéneo teniendo el aspecto natural de un poliedro que posee un ordenamiento a largo alcance<sup>14</sup>.

La celda unitaria es la unidad más simple de una estructura cristalina que al repetirse genera los cristales macroscópicos, la celda es definida en términos de longitud de sus lados  $a$ ,  $b$  y  $c$ , además de los ángulos entre las caras que la componen  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , es decir de los parámetros de la celda; que dependiendo de éstos se tienen 7 sistemas cristalinos:

Sistema	$a$ , $b$ , $c$	ángulos axiales
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monocínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ , $\beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

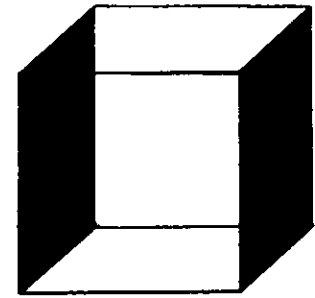
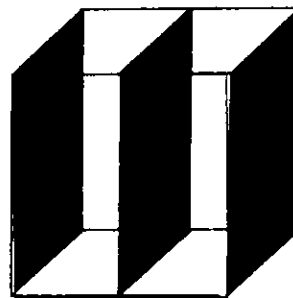
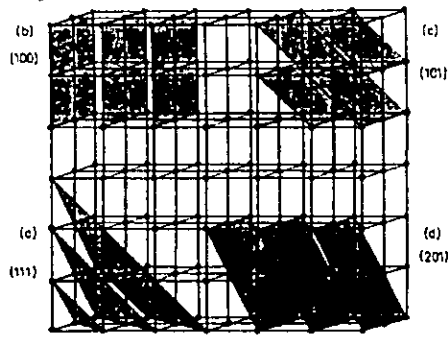
## ÍNDICES DE MILLER.

El origen de cada celda es un punto de red, el cual se define por un vector en el espacio resultante de la suma de vectores con longitudes  $a$  lo largo de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  teniendo valores elementales  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Los planos de red pueden explicarse en términos de un ejemplo bidimensional por las intercepciones con los ejes básicos  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Una serie de planos de red pueden estar paralelos y a la misma distancia y cada punto de red debe encontrarse con cada miembro del conjunto. Los planos cortan los ejes de la celda en partes fraccionales:  $1/1$ ,  $1/2$ ,  $1/3$ , ...  $1/n$  ó hasta el infinito. **Fig. 9**



**Fig. 9** Índices de Miller para una red bidimensional

Como la introducción del término infinito dificulta algunos cálculos, es conveniente el uso de los recíprocos de los números fraccionales obtenidos en las intersecciones; entonces al despejar en principio las fracciones podemos referirnos a los valores resultantes como los índices de Miller  $h,k,l$  donde  $h=1/a$ ,  $k=1/b$  y  $l=1/c$ . En tres dimensiones, cada plano está definido por tres índices,  $h,k,l$ . Como ejemplo, en la **Fig. 10** se presenta parte de un arreglo cúbico de átomos y se indican las diferentes series de planos definidos por sus índices de Miller. El espacio adyacente entre miembros de los planos  $hkl$  es denominado  $d_{hkl}$  **Fig. 11**.



$$d_{100} = a/2$$

$$d_{001} = a$$

Fig. 10 Set de planos con diferentes Índices de Miller

Fig. 11 Índices de Miller para una red tridimensional

## LEY DE BRAGG.

La aproximación de Bragg considera a las capas ó planos en un arreglo cristalino como que algunos de ellos actúan semejante a un espejo semi-transparente. Algunos de los rayos-X se reflejan fuera de un plano con el ángulo de reflexión igual a el ángulo de incidencia, pero el resto se transmiten para que subsecuentemente se reflejen por los planos sucesivos<sup>33</sup>.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la Fig. 12, dos haces de rayos-X, 1 y 2 son reflejados por los planos adyacentes, A y B dentro de un cristal, y queremos conocer bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' ha viajado una distancia extra  $xyz$  en comparación con el haz 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia  $xyz$  debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre el par de los planos adyacentes, el espacio- $d$ ,  $d$ , y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg,  $\theta$ , están relacionados con la distancia  $xy$  por:

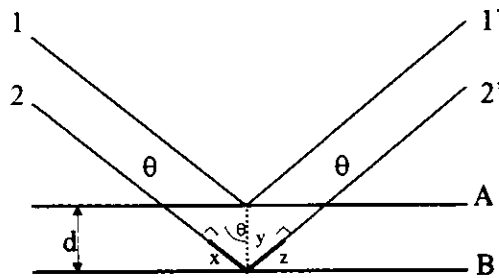


Fig. 12 Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X

De esta manera

Pero

Por lo tanto

$$xy = yz = d \text{ sen } \theta$$

$$xyz = 2d \text{ sen } \theta$$

$$xyz = n\lambda$$

$$2d \text{ sen } \theta = n\lambda$$

*Ley de Bragg.*

Cuando la ley de Bragg se satisface, los haces reflejados se encuentran en fase y la interferencia es constructiva, sin embargo cuando el ángulo de incidencia es diferente al ángulo de Bragg, los haces reflejados están fuera de fase y una interferencia destructiva ó la cancelación puede ocurrir.

La dispersión a partir de planos con  $n > 1$  son indistinguibles de la dispersión de primer orden ( $n=1$ ) y por lo tanto:

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

## DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR EL MÉTODO DE POLVOS

Un material cristalino puede presentarse como un monocristal o como un policristal. De hecho, podemos decir que un policristal es un conjunto de monocristales. En un monocristal todas las celdas cristalinas se encuentran orientadas en la misma forma en el espacio Fig. 13 . por otra parte, los cristales componentes de un policristal difieren entre sí en cuanto a la orientación de sus celdas se refiere Fig. 14. Además de que cada uno de los cristales constituyentes pueden pertenecer a una o varias fases que se diferencian entre ellas en su composición

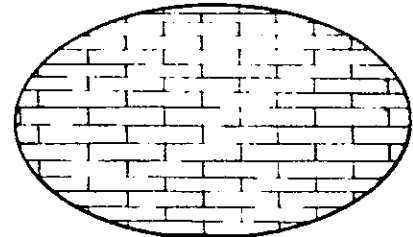
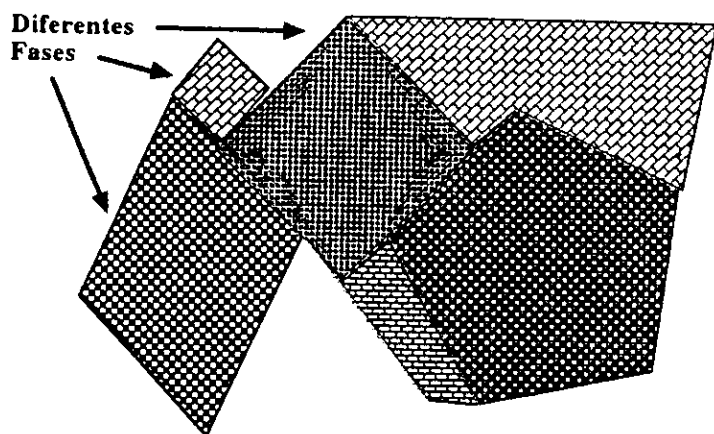


Fig. 13

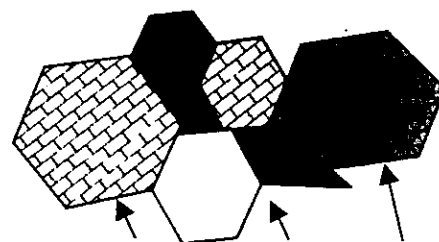
Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un monocristal

química y/o estructura cristalina interna Fig. 15.



**POLICRISTAL**

Fig. 14 Arreglo esquemático de celdas cristalinas en un policristal compuesto de varias fases



Celdas en diferentes orientaciones

Fig. 15 Arreglo esquemático de celdas cristalinas en un policristal

El estado de agregación de un material policristalino puede ser importante para efectos de caracterización. El material puede presentarse en forma de partículas ó polvos, cada uno de los cuales puede estar compuesto a su vez por uno varios cristales<sup>10</sup>. Fig. 16

### Partículas

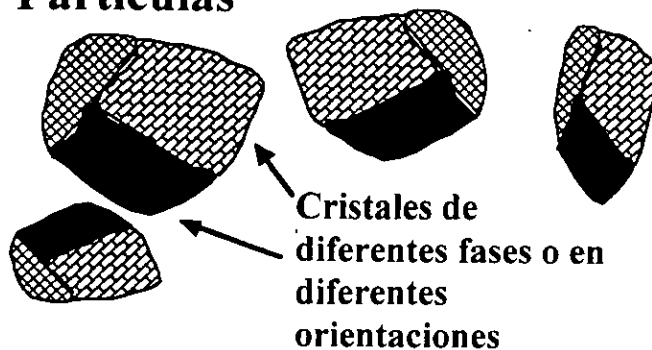


Fig. 16 Esquema de partículas compuestas de varios (mono)cristales

Una muestra en polvo (policristales) analizada por rayos-X deberá igualmente contener un número infinito de cristales orientados al azar<sup>9</sup>. Cada conjunto de planos  $hkl$  difractará a un ángulo  $2\theta$ , de acuerdo con la ley de Bragg y puesto que todas las posibles orientaciones del cristal deben estar presentes, se formará un cono de difracción por cada conjunto de planos Fig. 17, por ejemplo, un material cúbico simple con un parámetro de red  $a=5\text{Å}$  deberá difractar la emisión  $K\alpha$  de rayos-X de Cu ( $\lambda=1.54\text{Å}$ ) a los siguientes ángulos:

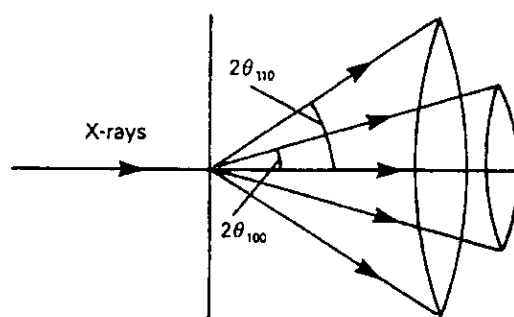


Fig. 17 Cono de dispersión de rayos-X  
Por una muestra de polvos.

Hkl	d(Å)	2θ (grados)
100	5.00	17.72
110	3.54	25.15
111	2.89	30.94

Todos los métodos de difracción de rayos-X en polvos se realizan con una longitud de onda fija y cambian dependiendo del tipo de detector que se use.

Muestra	Detector	Método
Polvos	Contador	Difractómetro
	Película	Debye-Shcherrer
		Guiner

El método del difractómetro en el cual un contador se utiliza para medir la intensidad de rayos-X difractados en función del ángulo Fig. 18 es uno de los más prácticos ya que nos proporciona información tanto del ángulo ( $2\theta$ ) como de la intensidad de cada reflexión.



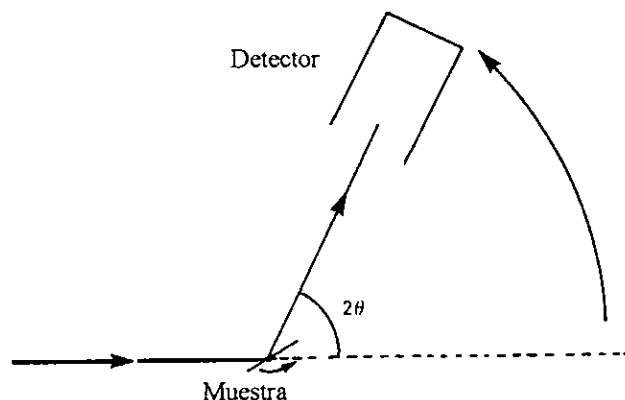


Fig. 18 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X de polvos.

Debido a la física geométrica del goniómetro de difracción del equipo de rayos-X (dispositivo que mide el ángulo de difracción) se obtienen valores de  $2\theta$  directamente, por lo tanto los valores de  $(h,k,l)$  pueden calcularse de fórmulas especiales desarrolladas para este propósito:

Cúbica:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

Tetragonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left\{ \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right\} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ortorrónica

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2}{a^2} \right) + \left( \frac{k^2}{b^2} \right) + \left( \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Romboédrica

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\left\{ (h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \right\}}{\left\{ a^2 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha) \right\}}$$

Monoclínica

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{1}{\sin^2 \beta} \right) \left\{ \frac{h^2}{a^2} + \frac{(k^2 \sin^2 \beta)}{b^2 + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac}} \right\}$$

Triclínica

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \left\{ h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \dots \right. \\ \left. \dots + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \right\}$$

Donde  $V$  es el volumen de la celda. Los volúmenes de la celda unidad están dados por:

Cúbica:  $V = a^3$

Hexagonal:  $V = (\sqrt{3} a^2 c) / 2$

Tetragonal:  $V = a^2 c$

Monoclínica:  $V = abc \sin \beta$

Ortorrónica:  $V = abc$

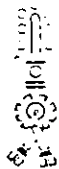
Triclínica:  $V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$

De acuerdo a las ecuaciones anteriores, para las redes de más alta simetría se observa que resultan ser más simples, que para las dadas en redes de menor simetría ya que suelen ser más complicadas.

## APLICACIONES DEL MÉTODO DE POLVOS

### Identificación de Materiales

Los patrones de difracción de rayos-X por el método de polvos proveen de una huella digital característica la cual puede usarse en análisis cualitativo. Los valores precisos de  $d$  (propiedad del material, independiente de la longitud de onda de rayos-X) y las intensidades relativas se comparan con un patrón reportado en las tarjetas del (JCPDS) Joint Committee on Powder Diffraction Standards.



## ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS.

Para una mezcla, las fases pueden identificarse por comparación como se describe en el punto anterior y la proporción puede determinarse por la relación de las intensidades de las líneas características, por lo regular se utiliza un patrón interno.

También se usa para determinar el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad de materiales de rápida solidificación<sup>15</sup>.

## DETERMINACIÓN PRECISA DE PARÁMETROS DE CELDA.

Esto contribuye hacia la total caracterización de un compuesto. Los parámetros de celda se obtienen con facilidad para compuestos alta simetría usando procedimientos del tipo descritos en la difracción de rayos-X de polvos, pero el indexado del patrón baja simetría puede ser difícil.

Si podemos obtener los parámetros de la celda midiendo directamente del patrón o por programas de cómputo, la estructura puede resultar obvia al compararse con algún compuesto conocido el cual es isomorfo, por ejemplo:

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)
KMnO <sub>4</sub>	7.41	9.09	5.72
KClO <sub>4</sub>	7.24	8.84	5.65

## LIMITACIONES DEL MÉTODO DE POLVOS.

La información obtenida por el método de polvos normalmente no es suficiente para determinar completamente la estructura del material. Un ejemplo lo es en la medición de los parámetros de red de la pirita cúbica, FeS<sub>2</sub>, la cual no define las distancias de enlace Fe-S ó S-S. Para determinar posiciones atómicas regularmente se usa la información obtenida a partir de un monocristal.



## DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE CELDA Y ASIGNACIÓN DE ÍNDICES DE MILLER.

Mediante difracción de rayos-X por el método de polvos se puede llevar a cabo la adjudicación de los índices de Miller a las reflexiones de rayos-X de los planos cristalográficos y la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria. Esta tarea se hace con relativa facilidad cuando el sistema cristalino al que pertenece la muestra es de alta simetría, pero se vuelve tedioso y complejo a medida que disminuye la simetría.

Actualmente y gracias al desarrollo ascendente de programas matemáticos de cómputo, las posibilidades de este tipo de cálculos en cuanto a caracterización cristalográfica, se han incrementado notablemente, disminuyendo el tiempo de cálculo y haciendo esta labor más sencilla. Entre los métodos más usados para la asignación automática de índices de Miller se encuentran los programas: WIN-METRIC<sup>16</sup>, TREOR<sup>17</sup>, DICVOL<sup>18</sup>, ITO/VISSER<sup>19</sup>, Y TAUPIN<sup>20</sup>.

El programa WIN-METRIC empleado en la presente tesis, es un método matemático de prueba y error que permite, a partir de un patrón de difracción obtenido por el método de polvos, determinar los índices de Miller, los parámetros lineales y angulares de la celda unitaria así como para cada reflexión<sup>21</sup>.

Para el cálculo de los índices de Miller se introducen los valores de las distancias interplanares o de  $2\theta$  con sus correspondientes intensidades relativas del mayor número de líneas medidas con la mayor exactitud posible en el programa. Si se encuentra una solución, el programa finaliza con los datos correspondientes a los índices para cada reflexión, una celda reducida y una convencional, los cuales son almacenados en los archivos de salida. No puede establecerse rigurosamente un algoritmo para adjudicar índices de Miller debido a la distribución impredecible de las líneas no observadas y a los errores asociados con la medición. Para solucionar estos aspectos se recomienda<sup>17, 22-26</sup>

El intervalo angular entre puntos sucesivos debe ser menor o igual a  $0.035^\circ$ .

No se deben aceptar soluciones en las que existan líneas sin índices, a menos que este hecho sea explicado.

Efectuar el cálculo probando volúmenes menores aún si se ha obtenido una solución con figura de mérito aceptable.

Es importante realizar los cálculos de mayor a menor simetría.

No se deben utilizar en los cálculos líneas que no estén bien definidas, éstas pueden ser incluidas posteriormente en otros programas de refinamiento.

Una vez que se han asignado índices de Miller al patrón de polvos, se puede proceder al cálculo preciso de parámetros de celda unitaria y sus respectivos errores. Las trazas isomórficas presentes en los cristales de muchas sustancias naturales y sintéticas influyen notablemente en sus propiedades y provocan tensiones internas, dislocaciones, etc., que unidas a factores físicos, geométricos e instrumentales, causan pequeñas desviaciones de los parámetros de red que, en trabajos de alta precisión deben ser corregidas<sup>27</sup>. Por otra parte, se deben considerar los errores sistemáticos y aleatorios<sup>28-33</sup> tales como la absorción, la refracción, la variación de la temperatura, la dispersión longitudinal y vertical del haz incidente, así como los errores particulares del trabajo con el difractor.

Para realizar los cálculos de los parámetros de la red, existen múltiples algoritmos matemáticos; entre los que se encuentran los programas PARAMETRO<sup>34</sup> Y LSUCRI<sup>35</sup>, los datos de entrada incluyen los índices de Miller de las reflexiones seleccionadas, sus correspondientes valores angulares o de distancias interplanares y un conjunto de constantes que permiten realizar el cálculo preciso de los parámetros directos y recíprocos de la red y sus desviaciones medias.



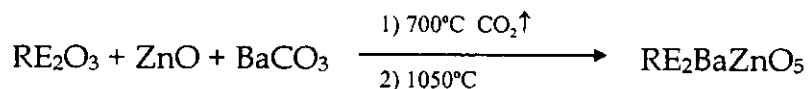
ÉCNICA

EXPERIMENTAL



## SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS EN EL SISTEMA $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ .

La serie de compuestos con fórmula  $\text{RE}_2\text{BaZnO}_5$  donde  $\text{RE} = \text{La}, \text{Eu}$ , se sintetizaron por reacción en estado sólido, a partir de la mezcla de las cantidades estequiométricas de óxidos de alta pureza de  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.99%),  $\text{ZnO}$  (Aldrich, 99.99%) y  $\text{BaCO}_3$  (Aldrich, 99.98%) y obteniéndose como productos polvos cristalinos, según la reacción:



Tomando en consideración 5g aproximadamente de cada uno de los compuestos sintetizados, se pesaron en proporción molar los reactantes antes mencionados, homogenizándose los óxidos en un mortero de ágata con acetona, moliendo continuamente hasta la evaporación total del disolvente para obtener un polvo fino y homogéneo.

Una vez homogenizados los compuestos, se colocaron en crisoles de platino con tapa. Las muestras se sometieron a tratamiento térmico durante 4 horas a  $700^\circ\text{C}$  para eliminar  $\text{CO}_2$  en una mufla eléctrica Thermolyne 1300 con control de temperatura.

Posteriormente se continuó con el tratamiento a  $1050^\circ\text{C}$  en una mufla eléctrica Thermolyne 1500 a presión atmosférica, de 2 a 3 días aproximadamente, con moliendas en intervalos de 24 horas para homogenizar nuevamente los compuestos sintetizados y completar la reacción.

La temperatura de reacción se determinó a partir de los datos reportados en la literatura de compuestos similares y el tiempo de reacción en forma experimental.

Finalmente los productos se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se colocaron en un desecador durante todo el proceso de caracterización para evitar que absorbieran humedad, ya que se observó que estos compuestos se hidratan.



En la **Tabla II**, se presentan la serie de composiciones de las soluciones sólidas obtenidas.

**Tabla II** Composiciones de los Compuestos Obtenidos

x	% mol de $\text{Eu}_2\text{O}_3$	Fase
0.0	0	$\text{La}_2\text{BaZnO}_5$
0.2	10	$\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BaZnO}_5$
0.4	20	$\text{La}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{BaZnO}_5$
0.6	30	$\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{BaZnO}_5$
0.8	40	$\text{La}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{BaZnO}_5$
1.0	50	$\text{LaEuBaZnO}_5$
1.2	60	$\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}\text{BaZnO}_5$
1.4	70	$\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$
1.8	90	$\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$
2.0	100	$\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

## CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS EN EL SISTEMA

### $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ .

Para el monitoreo del avance de la reacción durante la síntesis y la caracterización de cada uno de los productos al final de la reacción, se recurrió al equipo de Difracción de rayos-X usando el método de polvos, el cual consiste en incidir un haz monocromático de rayos-X sobre la muestra en forma de polvo (microcristales) que se encontrarán distribuidos al azar en diferentes orientaciones posibles, es decir, los diferentes planos en que se compone la red a la que pertenecen se encontrarán en todas las orientaciones posibles. Es debido a esta distribución que para cada conjunto de planos, al menos algunos cristales deberán estar orientados en el ángulo de Bragg  $\theta$  y por lo tanto la difracción se llevará a cabo para estos cristales y planos, al mismo tiempo, los haces difractados se detectan con un contador de centelleo conectado a una computadora, la cual provee un gráfico de intensidad relativa del haz difractado y de  $2\theta$ , conocidos como difractogramas.

En el presente trabajo se utilizó un Difractómetro Siemens D5000 con un generador de rayos-X de radiación  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1.5406\text{\AA}$  y un filtro de níquel. **Fig. 19.**





Las muestras policristalinas previamente pulverizadas en un mortero de ágata se fijaron aplicando presión con otro vidrio sobre un portamuestras de vidrio, Fig. 20 de dimensiones especiales para el Difractómetro de rayos-X D5000, cuidando que la muestra quede distribuida homogéneamente y dentro del mismo plano del portamuestras.

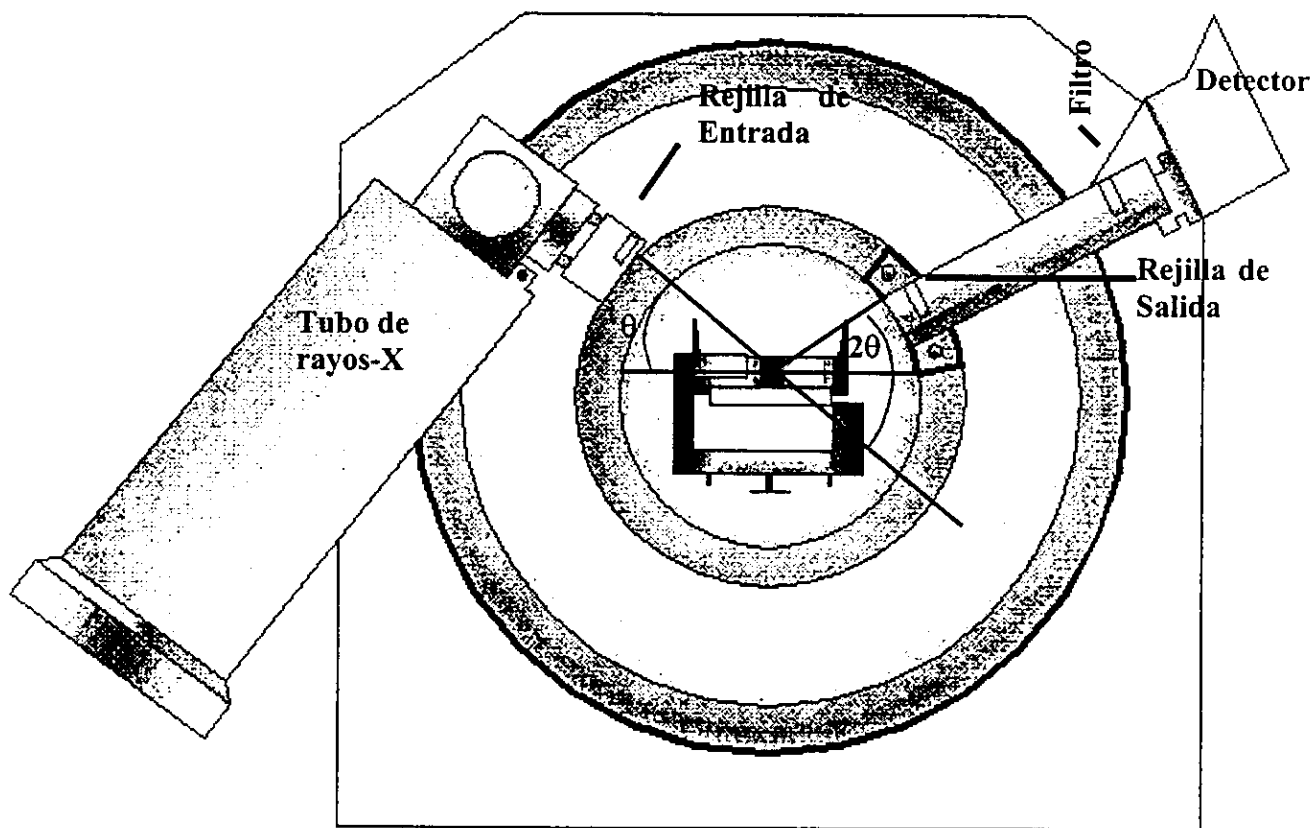


Fig. 19 Difractómetro Siemens D5000

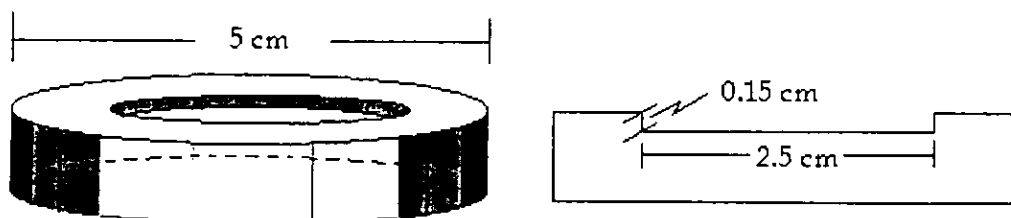


Fig. 20 Portamuestras de Vidrio



El difractómetro se mueve con una velocidad angular  $\theta$  alrededor de un eje común, el detector sigue simultáneamente la muestra con una velocidad angular de  $2\theta$ . El detector transforma los cuantos de rayos-X en pulsos electrónicos que son contabilizados analógicamente, resultando un patrón de difracción. En el equipo de Difracción de rayos-X D5000, la superficie de la muestra se encuentra a la mitad del ángulo entre el rayo incidente y el reflejado, además tiene incluido un sistema de colimadores entre el tubo de rayos-X, la muestra y el detector.

La radiación  $k_\alpha$  utilizada se aísla del espectro con el uso de un filtro de radiación  $k_\beta$ , colocando un monocromador entre el tubo de rayos-X y la muestra (monocromador primario) y otro entre la muestra y el detector (monocromador secundario) con el objeto de obtener mejor resolución en cada una de las reflexiones registradas, éstas se obtienen como gráficas constituidas por series de máximos de difracción definidos, cuyo valor de  $2\theta$  e intensidad relativa nos dan el correspondiente valor de la distancia interplanar  $d$ , según la ley de Bragg.

Un ejemplo de estos gráficos son los espectros de difracción de los compuestos  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  y de  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  Fig. 21 y 22 respectivamente.

Las condiciones de medición empleadas para la caracterización de las muestras fueron: tiempo de conteo de 1 segundo, un paso angular de  $0.02^\circ$ , en un intervalo de  $2\theta = 14^\circ - 70^\circ$ .



Sin embargo para las medidas más precisas de espacios interplanares  $d$  utilizados para nuestro trabajo, se emplea una velocidad de barrido menor, es decir un tiempo de conteo de 10 segundos y un paso angular de  $0.02^\circ$ , en un intervalo de  $2\theta = 14^\circ - 110^\circ$ , además de agregar un estándar interno (NaCl, en este caso), material puro con un patrón de difracción simple y de valores  $d$  conocidos con precisión por ejemplo, KCl, NaCl,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc. El estándar interno se mezcla con la muestra para obtener el factor de corrección de la discrepancia entre los valores observados y de los reales de  $d$ , del estándar con lo cual éste factor se aplica al patrón que se va a medir. Fig. 23. Para todas estas medidas de intensidades relativas, el equipo cuenta con una computadora integrada y un software para múltiples aplicaciones.

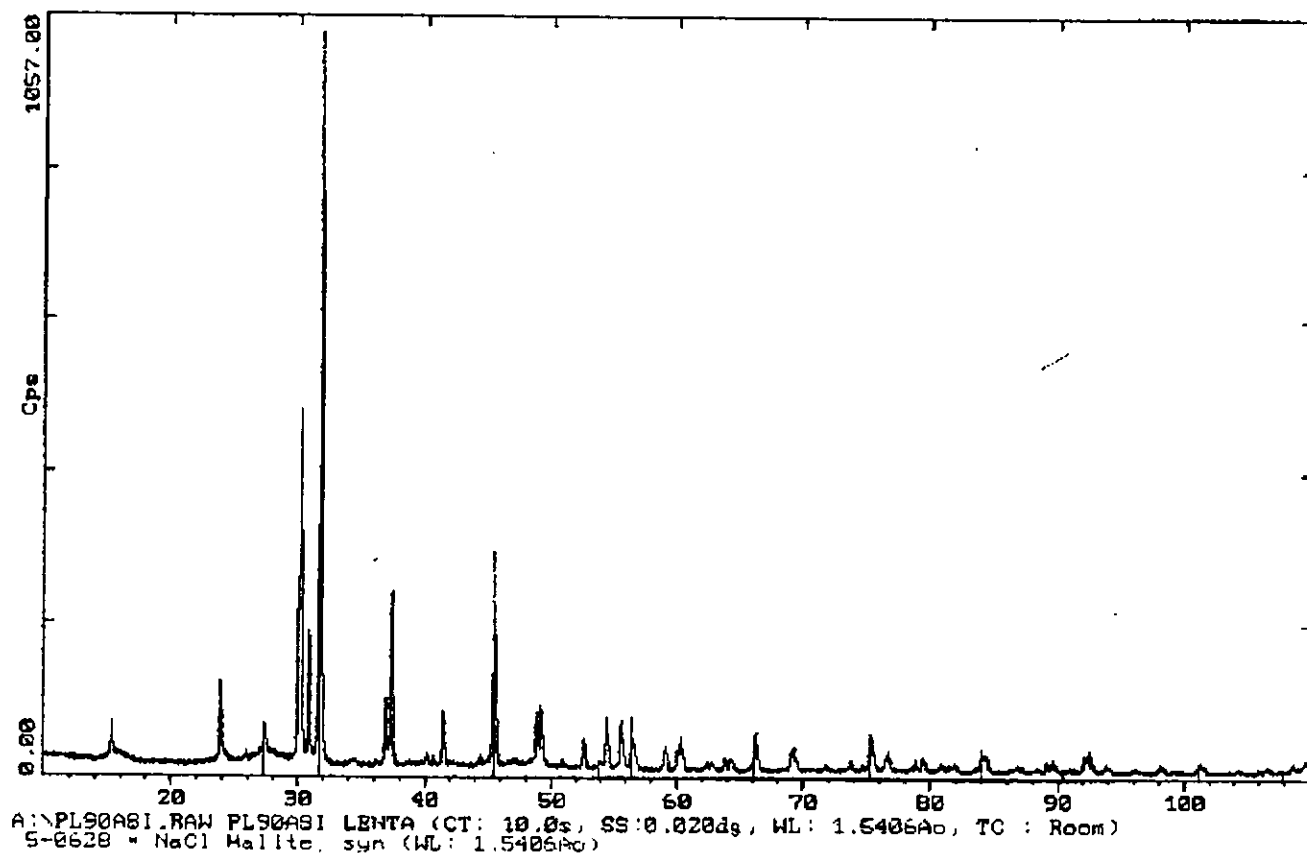


Fig. 23 Patrón de difracción con estándar interno.



El método de polvos puede identificar cuantitativamente los compuestos o fases cristalinas, pero no proporciona información de la constitución química de éstos. Por lo que para la identificación de compuestos cristalinos se utiliza el ICCD "International Centre for Diffraction Data" conocido como archivo JCPDS\* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swathmore, USA, que contiene los patrones de polvos de más de 35 000 materiales que cada año crece aún más con nuevas tarjetas cuyo uso ha sido descrito.

En la **Fig. 24 y 25** muestro las tarjetas para  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  y del  $\text{NaCl}$  del archivo JCPDS. Las cuales nos proporcionan los datos siguientes:

1. # de tarjeta ó JCPDS
2. Confiabilidad (Quality)
3. Fórmula del compuesto
4. Nombre del compuesto
5. Condiciones del equipo empleado
6. Datos cristalográficos
7. Referencias Bibliográficas
8. Características Físicas del compuesto
9. Listado en valores de ángulo  $2\theta$  para cada máximo de difracción
10. Listado de intensidades relativas y
11. Valores de  $hkl$  correspondientes a cada máximo de difracción



Fig. 24 Tarjeta del JPCDS para el compuesto  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$

1		2									
38-0619		Wavelength = 1.5406									
3	$\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{O}_{10}$	9	10	11						i	
Barium Zinc Lanthanum Oxide 4		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
		15.264	8	0	0	2	60.099	15	4	1	3
		23.778	16	1	1	2	61.085	<1	2	2	6
		29.879	47	2	1	1	62.098	8u	4	2	2
		30.054	100	2	0	2	62.526	u	4	0	4
		30.829	36	0	0	4	63.673	6	2	1	7
		35.981	2	1	1	4	64.204	6	0	0	8
		36.743	26	2	2	0	64.204	8	3	1	6
		37.217	54	2	1	3	65.677	1	3	3	4
		39.930	4	2	2	2	68.768	18u	4	2	4
		40.606	3	2	0	4	69.045	u	4	1	5
		41.268	23	3	1	0	71.390	3	5	1	2
		44.233	3	3	1	2	73.429	7	4	0	6
		48.679	21	2	2	4	74.268	2	5	2	1
		49.065	23	2	1	5	76.351	11	2	2	8
		50.747	3	1	1	6	76.351	11	3	3	6
		52.358	11	3	1	4	78.153	2	4	4	0
		54.330	21	2	0	8	78.444	4	5	2	3
		55.346	27u	4	1	1	78.280	7	3	1	8
		55.397	u	4	0	2	78.280	7	4	2	6
		58.441	5	3	3	0	80.727	9u	2	1	9
		58.785	14	3	3	2	81.007	u	5	3	0
		59.789	8	4	2	0	81.623	5	4	1	7

5 Rad: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5406 Filter: Mono d-sp: Diff.  
 Cut off: Int.: Diffract. I/cor.:  
 Ref: Michel, C. et al. J. Solid State Chem., 42, 176 (1982) 7

6 Sys.: Tetragonal S.G.: I4/mcm (140)  
 a: 6.914 b: c: 11.694 A: C: 1.6769  
 $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: mp:  
 Ref: Ibid.

8 Dx: 6.720 Dm: 6.660 SS/POM: F<sub>30</sub> = 47(.0181, 40)  
 PSC: UZ. Nwt: 1121.04. Volume[CD]: 554.23.

2 $\theta$	Int	h	k	l
83.114	1	5	3	2
83.682	6	6	0	0
86.349	5u	4	4	4
86.627	u	6	2	5
87.919	2	5	1	8
88.949	9u	2	0	10
89.144	u	5	3	4
90.644	2	3	3	8
91.478	18u	5	4	1
91.619	u	6	2	2
91.994	18u	8	0	4
93.508	5	4	2	8
95.602	3	5	4	3
97.891	5	4	1	9
101.067	2	2	1	11
103.854	2	5	4	5
106.161	4	5	5	2
106.161	4	4	0	10
108.107	u	6	2	6
108.861	20u	7	2	1
109.082	u	3	3	10

ICDD © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 1.30



Fig. 25 Tarjetas del Cloruro de Sodio

05-0628		Wavelength = 1.5405			
NaCl	2 $\theta$	Int	h	k	l
Sodium Chloride	27.333	13	1	1	1
	31.691	100	2	0	0
	45.447	65	2	2	0
Halite, syn	53.850	2	3	1	1
	56.475	15	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.6405 Filter: Ni Beta d-sp:	66.224	8	4	0	0
Cut off: Int.: Diffract. 1/cor.: 4.40	73.061	1	3	3	1
Ref: Swanson, Fayat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 41 (1963)	75.296	11	4	2	0
	83.966	7	4	2	2
	90.402	1	5	1	1
	101.184	2	4	4	0
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (226)	107.799	1	5	3	1
a: 5.6402 b: c: A: C:	110.035	3	6	0	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:	119.492	4	8	2	0
Ref: Ibid.	127.155	1	5	3	3
	129.878	3	6	2	2
	142.218	2	4	4	4
Dx: 2.163 Dm: 2.168 SS/POM: F <sub>17</sub> = 93(.0108, 17)					
$n_D$ : 1.542 $n_F$ : Sign: 2V:					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 4					
Color: Colorless					
Pattern taken at 28 C. CAS #: 7847-14-6. An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. Cl Na type. Halite group, halite subgroup. PSC: cF8. Mwt: 58.44. Volume[CD]: 179.43.					

ICDD © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

\* La base de datos del Equipo de Difracción de Rayos-X D5000, cuenta con el archivo JCPDS actualizado hasta el año de 1997.



## DETERMINACIÓN DE LAS DENSIDADES EXPERIMENTALES DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS.

Las densidades para cada compuesto fueron determinadas por el método picnométrico, es decir, se utilizó un picnómetro para tal efecto y con los datos obtenidos (Densidad experimental  $D_m$ ) se hizo la comparación con los datos de la densidad calculada (densidad teórica  $D_x$ ).

Para efectuar el cálculo de las densidades experimentales fueron necesarios tener los datos siguientes:

- $P_v$ = peso del picnómetro vacío, previamente limpio y seco a peso constante.
- $P_m$ = peso del picnómetro mas la muestra a la que se determinará la densidad (pulverizada en un mortero de ágata), por otra parte se registra el
- $P_{Tl}$ = peso del picnómetro más tetracloruro de carbono, que se empleará como líquido de desplazamiento (en este caso se empleó  $CCl_4$  J.T. Baker "PHOTREX"® Reagent for Spectrophotometry) y por último el
- $P_{mTl}$ = peso del picnómetro conteniendo la muestra y el líquido de desplazamiento

En éste último punto es necesario que después de haber colocado la muestra pulverizada en el picnómetro se añada el  $CCl_4$  hasta dos terceras partes de su capacidad sea introducido en un desecador conectado a una bomba de vacío para extraer la mayor cantidad posible del aire ocluido en la superficie del material, cuando ya no se observe la producción de burbujas de aire, el picnómetro se retira del desecador para dejarle alcanzar la temperatura ambiente, logrado esto se coloca el tapón cuidando de que el capilar quede parcialmente lleno del líquido de desplazamiento y para registrar el peso del picnómetro deberá aforarse el capilar de tal forma que cuando el  $CCl_4$  se haya evaporado hasta el punto del menisco sobre el aforo del picnómetro, en ese punto se hace la lectura del peso correspondiente. La medida en cada uno de los pasos se determina varias veces para disminuir así el error experimental, con estos valores se obtiene un promedio para cada dato y con ellos se calcula finalmente la densidad con la fórmula siguiente:



$$\rho_{\text{muestra}} = \{ [P_m - P_v] / [P_{Tt} + (P_m - P_v) - P_{mTt}] \} * \rho_{Tt}$$

con  $\rho_{Tt}$  (densidad del  $\text{CCl}_4$ ) = 1.584 g/cm<sup>3</sup>

Por otra parte para calcular la densidad teórica se necesitan los datos obtenidos para los parámetros de la celda y se obtiene según la fórmula siguiente:

$$D_x = (PM * Z * 1.66) / V$$

En donde:

PM peso molecular del compuesto

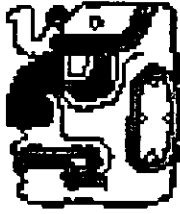
Z es el número de unidades formulares por celda

V es el volumen de la celda (obtenido a partir de los parámetros)

## ASIGNACIÓN DE LOS ÍNDICES DE MILLER Y DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA

Para asignar los índices de Miller a cada uno de los máximos de difracción, y por tanto saber a que plano corresponden y así determinar los parámetros de la celda  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  de la fase nueva se empleó el programa WIN-METRIC<sup>10</sup>, el cual fue alimentado con los datos obtenidos con el DIFFRACT/AT<sup>36</sup> a partir de datos del difractograma obtenido por el método de polvos en el Difractómetro SiemensD-5000; en este caso se requieren condiciones de medición similares a las empleadas en la determinación de los parámetros de celda de los compuestos obtenidos, específicamente, se empleó un tiempo de conteo de 10s, un paso angular de 0.02° en un intervalo de  $2\theta$  8° a 110°. Para hacer la corrección en las distancias interplanares se utilizó NaCl como estándar interno. Los resultados obtenidos con el programa WIN-METRIC<sup>10</sup> son los parámetros de la celda, así como los índices de Miller para cada uno de los máximos de difracción.



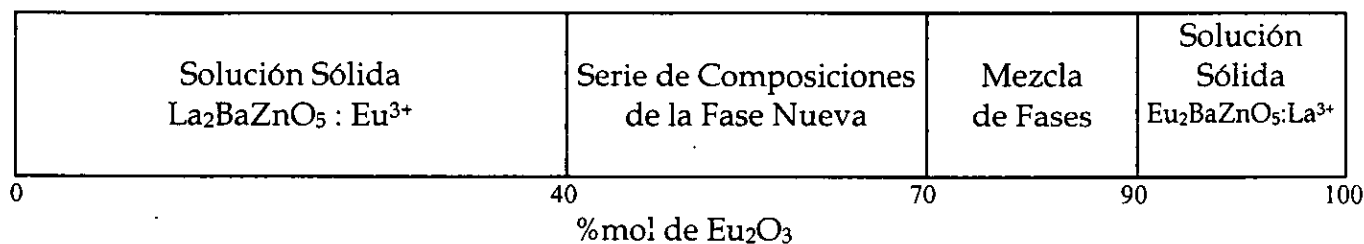


*Bajo relieve del sarcófago de Pacal, Cripta del Templo de las Inscripciones, Palenque-México*



## PATRONES DE DIFRACCIÓN OBTENIDOS.

Se caracterizaron los compuestos por difracción de rayos-X por el método de polvos identificándose una fase nueva de las 4 zonas definidas a través de la línea del sistema  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  en el cual se forma una solución sólida por debajo del 40% en mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , seguida por la nueva fase que existe en un intervalo de composiciones entre el 40% y 70% en mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . La siguiente región que se encuentra entre el 70% y 90% en mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , está formada por una mezcla de la solución sólida con el compuesto de Europio y de la nueva fase, por último, se observa un intervalo de solución sólida por arriba del 90% en mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Estos resultados se muestran en el siguiente esquema:

Serie de Soluciones Sólidas Presentes en el Sistema  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  a  $1050^\circ\text{C}$ 

Con los patrones de difracción de los compuestos formados y comparándolos con el patrón de difracción puro correspondiente, aparentemente no presentan cambio alguno excepto en los parámetros de la red, ya que los valores de los máximos de difracción sufren una variación con respecto a la posición  $2\theta$ , Figuras 26, 27 y 28. Este hecho nos señala la existencia de una serie de soluciones sólidas presentes en el sistema. Cuando la solución sólida mostrada en la figura 27 sobrepasó su límite de solubilidad entre  $1.4 < x < 1.8$  los patrones de difracción mostraron señales extra (máximos de difracción), debidos a la presencia de otra fase, esto indica que la solución sólida está "saturada".

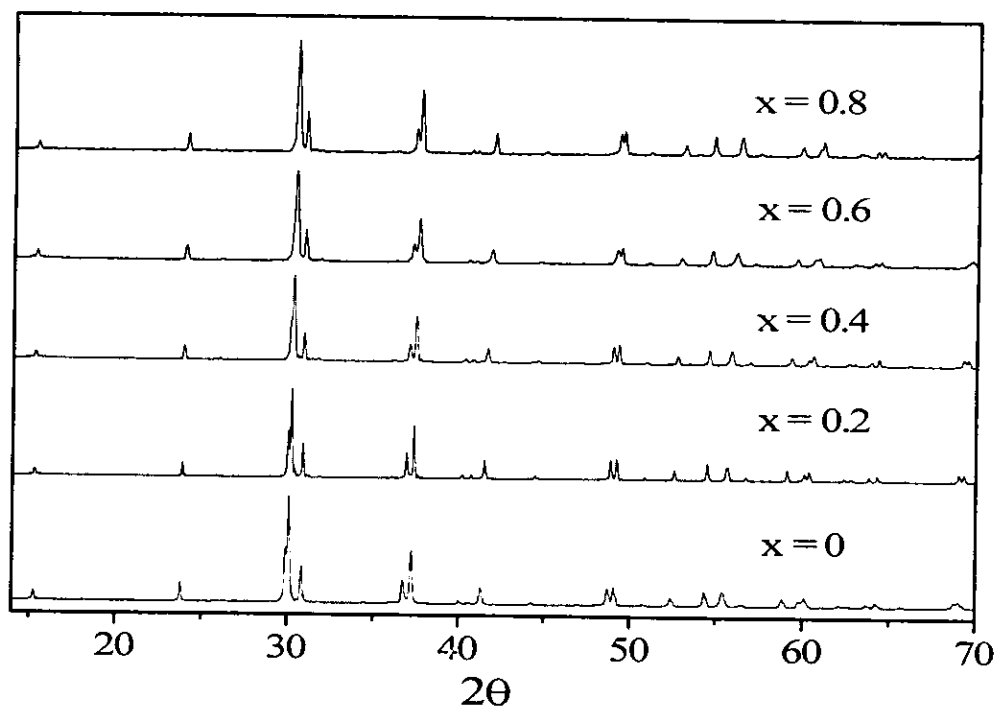


Fig. 26 Patrón de Difracción de rayos-X de la Solución Sólida  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

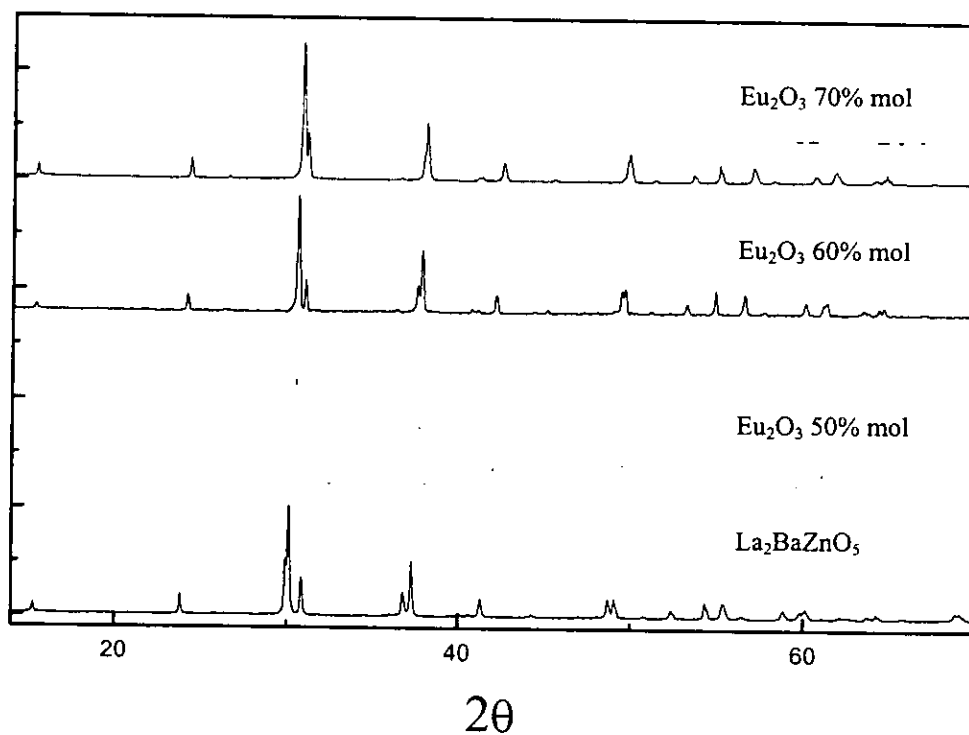


Fig. 27 Patrón de Difracción de rayos-X de algunos Especímenes de la Solución Sólida de la Fase Nueva

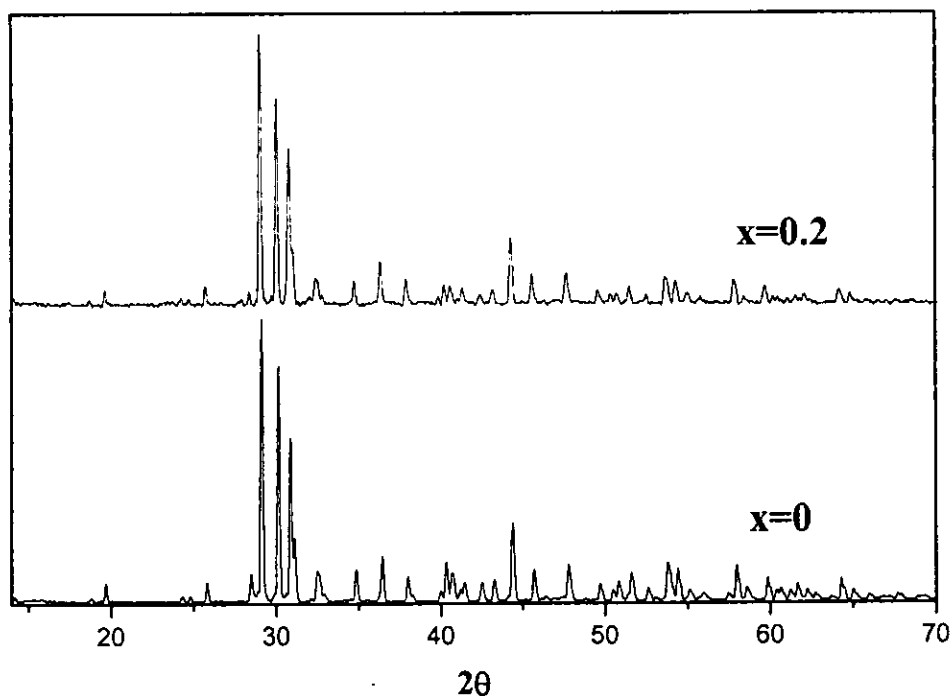


Fig.28 Patrón de Difracción de rayos-X de la Solución Sólida  
 $\text{Eu}_{2-x}\text{La}_x\text{BaZnO}_5$

En el Anexo I se presentan los patrones de difracción con los correspondientes listados de los valores  $d$  y sus respectivos ángulos  $2\theta$  de los cuales se obtuvieron los datos para determinar los parámetros de la celda de cada compuesto obtenido.

En las soluciones sólidas se empleó como estándar interno NaCl seleccionándose el máximo de difracción con  $2\theta = 45.449$  Fig. 29.

Además como la serie de solución sólida ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) con celda tetragonal cumple la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Y con las medidas precisas de los máximos de difracción con índices de Miller (310), (420), (004) y (008), se obtuvieron los valores de los parámetros  $a$  y  $c$  de cada compuesto de la serie de soluciones sólidas.

Así por ejemplo para el compuesto con el 90% en mol de lantano y con el valor de (420) y su correspondiente valor de  $d = 1.5397$  se sustituye:

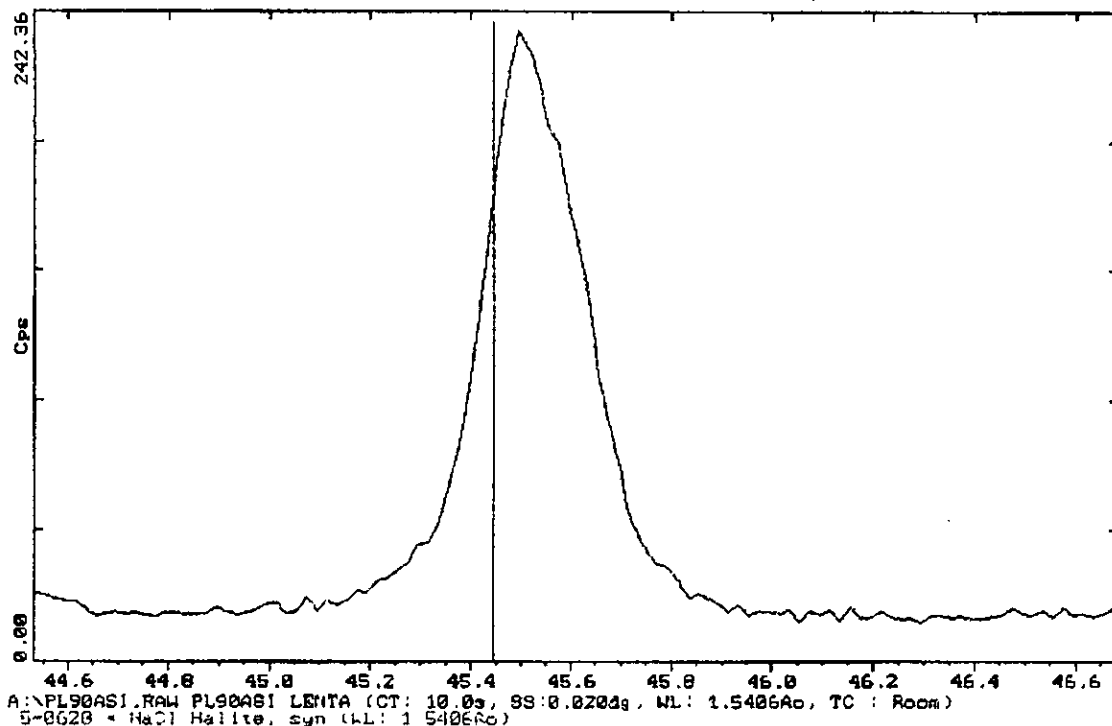


Fig. 29 Patrón de Difracción de la mezcla mecánica de la solución sólida  $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BaZnO}_5$  y  $\text{NaCl}$ . La línea delgada señala el máximo de difracción del estándar interno

$$\frac{1}{(1.5397)^2} = \frac{(4^2 + 2^2)}{a^2} + \frac{0^2}{c^2}$$

Entonces:

$$a = \sqrt{(1.5397)^2 (20)}$$

Finalmente:

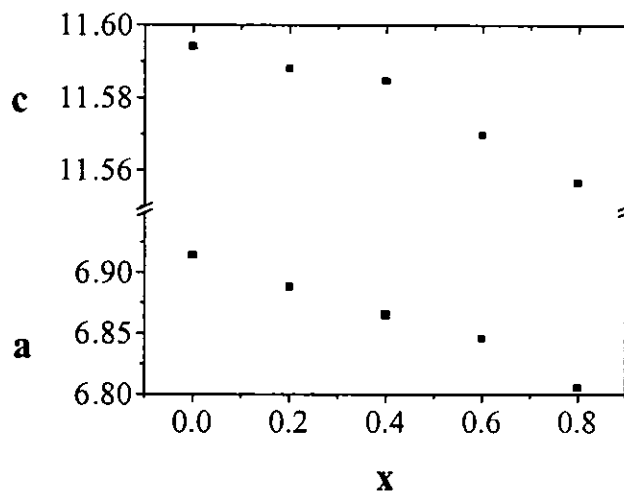
$$a = 6.88(57) \text{ \AA}$$

Cabe mencionar que para el caso de la serie de composiciones de la fase nueva, y basándose en los patrones de difracción obtenidos, que resultan ser muy similares a los del compuesto puro de Lantano, así como de los datos del indexado, se propone calcular los parámetros de red en la misma forma que para la solución sólida anterior.

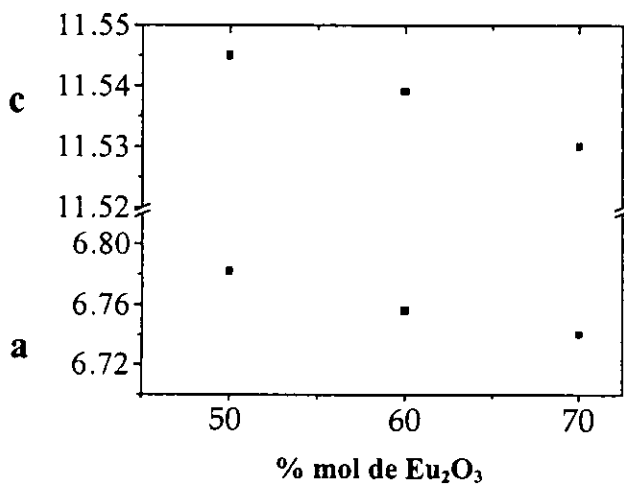
La variación de los parámetros de red con la concentración de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en las series de soluciones sólidas se muestra en las siguientes tablas y gráficas:

Fig. 30 Parámetros de celda  $a$  y  $c$  para  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ 

$x$	Parámetro $a$	Parámetro $c$
0	6.914	11.594
0.2	6.886	11.588
0.4	6.8656	11.5848
0.6	6.8457	11.5696
0.8	6.805	11.5565

Fig. 31 Parámetros de celda  $a$  y  $c$  para las serie de composiciones de la fase nueva

%mol $\text{Eu}_2\text{O}_3$	Parámetro $a$	Parámetro $c$
50	6.782	11.545
60	6.756	11.539
70	6.74	11.53



Los valores de  $a$  y  $c$  en función de la composición del ion huésped nos dan una idea de los cambios que ha sufrido nuestra celda. Para el primer caso podemos observar que la disminución del parámetro  $c$  con respecto al parámetro  $a$  tiende a ser gradualmente mayor, lo cual nos hace notar que nuestra celda disminuye considerablemente a lo largo del eje  $c$ . En cambio para el caso de la serie de composiciones de la fase nueva, la tendencia se vuelve mínima y para ambos parámetros los valores disminuyen similarmente, lo cual nos indica una pequeña variación en el tamaño de la celda.

Las mediciones de densidad se hicieron para definir los posibles mecanismos de reacción propuestos.

Las siguientes tablas muestran los valores de densidades obtenidas experimentalmente y comparadas con los valores calculados según la fórmula descrita anteriormente.

Fig. 32 Datos de Densidad para la Solución Sólida  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

x	Densidad Calculada	Densidad Medida
	$\rho_x$	$\rho_m$
0	6.72	6.66
0.2	6.8051	6.7133
0.4	6.8839	6.8495
0.6	6.9604	6.8352
0.8	7.0846	6.9792

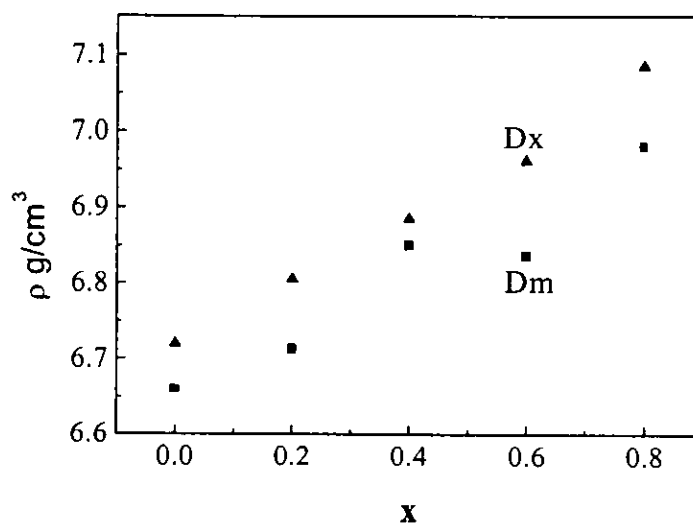
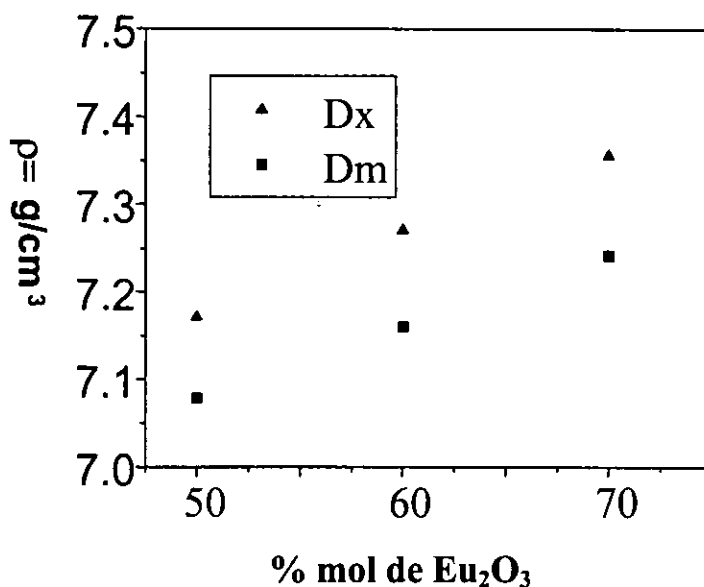


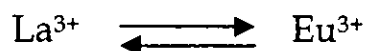


Fig. 33 Datos de Densidad para Algunos Especímenes de la Solución Sólida de la Fase Nueva

%mol Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Densidad Calculada $\rho_x$	Densidad Medida $\rho_m$
50	7.1713	7.0793
60	7.2702	7.1605
70	7.355	7.2419



De los datos observados anteriormente, podemos concluir que: los parámetros de la celda decrecen linealmente al aumentar la concentración de Eu<sup>3+</sup> en la red. Esto se debe a que el radio iónico del Eu<sup>3+</sup> es menor que el del ion La<sup>3+</sup>. El cambio lineal de los parámetros en estas soluciones sólidas indica que se cumple la ley de Vegard<sup>9</sup>. Los datos de densidad corroboran el mecanismo propuesto para la formación de la solución sólida, esto es un mecanismo de sustitución simple:



Con fórmula La<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>BaZnO<sub>5</sub>

con  $0 \leq x \leq 0.8$





Los parámetros de la celda del compuesto  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  no han sido determinados ya que la estructura no ha sido resuelta, por lo que la caracterización de esta solución sólida será tratada posteriormente.

Finalmente fueron asignados los índices de Miller para la fase nueva  $\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$  empleando un programa de asignación automática de índices (WIN-METRIC); y por tanto para las distancias interplanares como las intensidades relativas, de cada uno de los máximos de difracción, se presentan los datos observados directamente del difractograma y calculados con el programa DIFRACT/AT. **Tabla III**

Tabla III Datos de Difracción de Polvos para  $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{BaZnO}_5$ 

h	K	L	$2\theta$ (obs.)	$2\theta$ (calc.)	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	I/I <sub>0</sub>
0	0	2	15.340	15.359	5.7712	5.7642	7
1	1	2	24.219	24.228	3.6719	3.6704	14
2	0	0	26.468	26.456	3.3648	3.3662	1
2	0	2	30.702	30.733	2.9097	2.9068	100
0	0	4	31.002	31.004	2.8822	2.8820	35
1	1	4	36.401	36.412	2.4661	2.4654	1
2	2	0	37.756	37.763	2.3807	2.3802	19
2	1	3	37.923	37.933	2.3706	2.3699	43
2	2	2	40.995	40.989	2.1998	2.2000	3
2	0	4	41.204	41.200	2.1891	2.1892	2
3	1	0	42.426	42.423	2.1288	2.1289	14
2	2	4	49.616	49.633	1.8358	1.8352	16
2	1	5	49.742	49.769	1.8315	1.8305	22
1	1	6	51.229	51.230	1.7818	1.7817	2
3	1	4	53.476	53.464	1.7121	1.7124	7
2	0	6	54.991	54.982	1.6684	1.6686	14
4	1	1	56.883	56.907	1.6173	1.6167	10
4	0	2	56.960	56.949	1.6153	1.6156	13
3	3	0	58.095	58.079	1.5865	1.5868	2
3	3	2	60.478	60.460	1.5295	1.5299	6
4	1	3	61.665	61.669	1.5029	1.5028	10
4	2	2	63.857	63.854	1.4565	1.4565	2
4	0	4	64.003	64.008	1.4535	1.4534	2
2	1	7	64.436	64.433	1.4448	1.4448	2
0	0	8	64.611	64.625	1.4413	1.4410	5
3	3	4	67.298	67.302	1.3901	1.3900	1
4	1	5	70.614	70.628	1.3328	1.3325	8
4	0	6	74.963	74.950	1.2659	1.2660	2
2	2	8	77.346	77.344	1.2327	1.2327	2
3	3	6	78.056	78.036	1.2233	1.2235	3
3	1	8	80.409	80.402	1.1933	1.1933	2
5	2	3	80.764	80.771	1.1889	1.1888	2
2	1	9	81.609	81.614	1.1787	1.1786	1
4	1	7	83.272	83.258	1.1594	1.1595	2
6	0	0	86.698	86.705	1.1221	1.1220	2
1	1	10	86.859	86.863	1.1205	1.1204	2
2	0	10	89.868	89.864	1.0906	1.0906	2
5	3	4	91.892	91.892	1.0718	1.0717	2
6	2	2	94.753	94.759	1.0468	1.0467	4
6	0	4	94.894	94.898	1.0457	1.0456	5
4	2	8	95.466	95.456	1.0409	1.0409	2
3	1	10	98.901	98.901	1.0137	1.0137	1
4	1	9	99.697	99.691	1.0078	1.0078	1
5	3	6	102.217	102.216	0.9897	0.9896	1



# CONCLUSIONES

*Estela de 8 glifos en un dintel de piedra de Yuxchilán de la Cultura Maya, Palenque-México*

- \* Se obtuvo por medio de la síntesis por reacción en estado sólido 10 compuestos del sistema binario  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  -  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ .
  - \* Se caracterizaron las fases obtenidas por difracción de rayos-X por el método de polvos y por medidas de densidad.
  - \* Se encontraron tres series de soluciones sólidas, la primera puede ser descrita con la fórmula  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$  con un intervalo entre  $0 \leq x \leq 0.8$ , la segunda serie, descrita como  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  + y% mol de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que se encuentra en un mínimo intervalo entre  $0 \leq y \leq 10$  y por último una fase nueva que existe bajo un intervalo de composiciones desde el 50% y hasta un 70% mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , la cual fue indexada en una celda tetragonal con parámetros  $a = 6.7324$  y  $c = 11.5281 \text{ \AA}$ .
  - \* La variación de los parámetros de la red presenta un decremento en su valor con respecto al aumento en la concentración del catión que se introduce en la red de la serie de soluciones sólidas, es decir, con el aumento en  $x$ .
  - \* Los valores de las densidades tanto calculados o teóricos y experimentales aumentan con el valor de  $x$ .
  - \* Para la formación de la solución sólida y de la serie de composiciones de la fase nueva se propone un mecanismo de sustitución simple  $\text{Eu}^{3+} \longleftrightarrow \text{La}^{3+}$ , el cual se comprobó con los valores de densidad tanto los obtenidos experimentalmente como los calculados a partir de los datos cristalográficos.
  - \* Como continuidad de este trabajo se propone llevar a cabo el refinamiento por el método de Rietveld de las estructuras, así como la determinación de propiedades que puedan presentar las soluciones sólidas obtenidas, como por ejemplo, ópticas, luminiscentes y magnéticas.
- Sintetizar compuestos similares intercambiando los elementos de tierras raras y/o el metal de transición por otros, que cristalicen en diferentes formas y observar si existen series de soluciones sólidas, nuevos compuestos y cómo sería el cambio en sus propiedades en función de su composición.



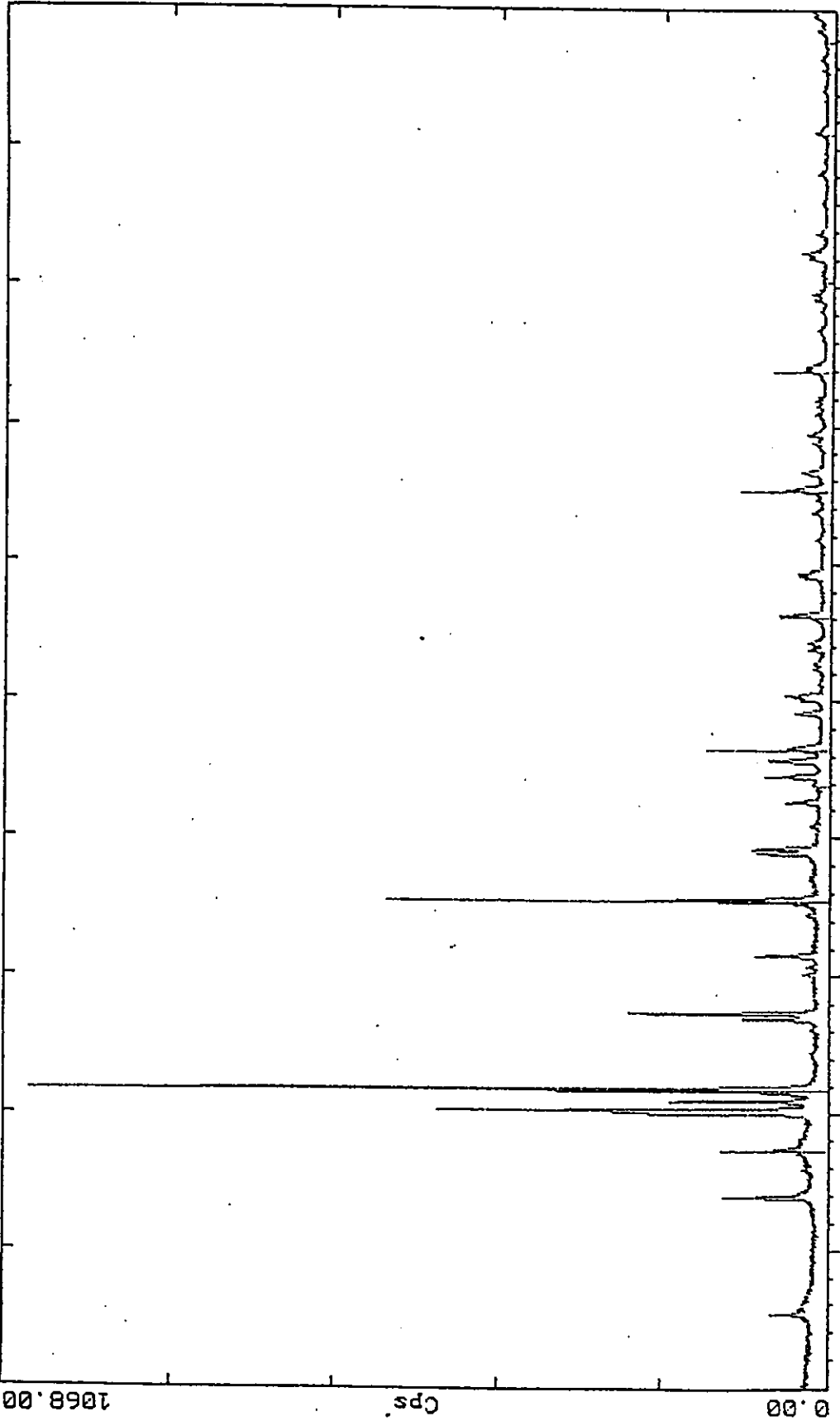
INEXD I

*Escena de un trono Maya.*

*Vasija de una tumba de Yaxchilán, Chiapas.*

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 05-Jan-1999 14:58

2-Theta - Scale



100

90

80

70

60

50

40

30

20

0.00

A:\PL90ASI.RAW PL90ASI LENTA (CT: 10.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
S-0628 \* NaCl Halite, syn (WL: 1.5406Ao)

Anexo I

Espectro de Difracción del Compuesto  $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BaZnO}_5$   
de la Solución Sólida de  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

DIFFRAC/AT--PRINTDIF V1.0 ...

Sample name: PL90ASI LENTA

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range #1

Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000

Step size: 0.020

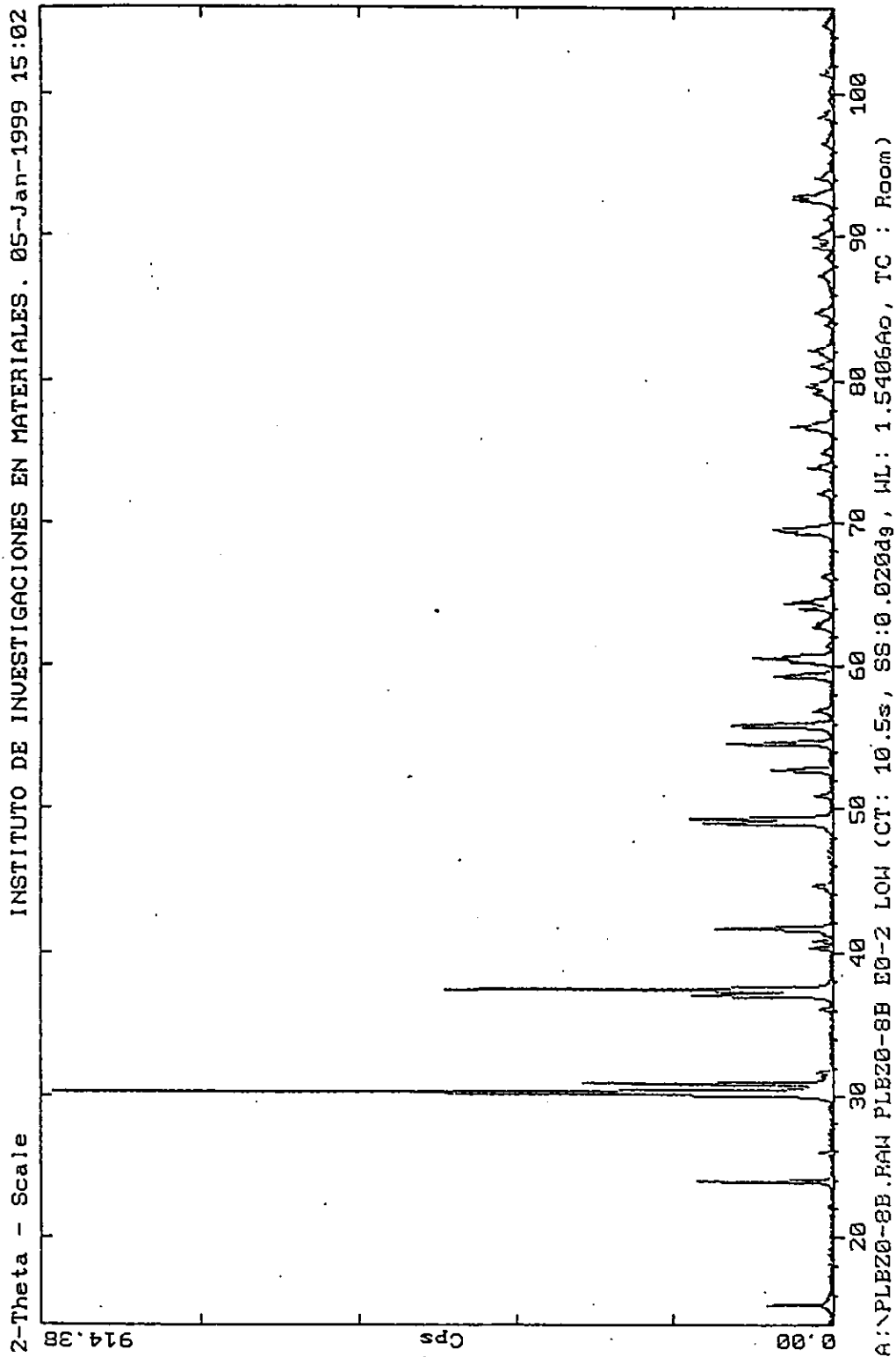
Time/step: 10.0

Peak width: 0.300

Threshold: 2.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---	---	---	---	---	---	---
1	15.233	5.8118	35.79	4.27	43	78.741	1.2143	10.42	1.24	
2	23.827	3.7313	87.91	10.50	44	79.365	1.2063	15.02	1.79	
3	25.836	3.4455	6.12	0.73	45	80.792	1.1886	8.62	1.03	
4	27.335	3.2599	34.03	4.06	46	81.402	1.1812	7.15	0.85	
5	27.944	3.1903	7.09	0.85	47	81.808	1.1764	9.31	1.11	
6	30.129	2.9636	390.32	46.62	48	83.966	1.1515	22.54	2.69	
7	30.820	2.8988	143.33	17.12	49	84.237	1.1485	21.91	2.62	
8	31.674	2.8225	837.21	100.00	50	86.899	1.1201	7.49	0.89	
9	34.350	2.6086	5.38	0.64	51	88.186	1.1070	4.45	0.53	
10	36.052	2.4892	6.05	0.72	52	89.041	1.0986	10.88	1.30	
11	36.882	2.4350	81.46	9.73	53	89.516	1.0940	11.33	1.35	
12	37.303	2.4086	202.60	24.20	54	90.858	1.0813	2.93	0.35	
13	40.114	2.2460	12.87	1.54	55	92.050	1.0704	18.47	2.21	
14	40.653	2.2175	8.01	0.96	56	92.360	1.0676	23.36	2.79	
15	41.415	2.1784	66.84	7.98	57	93.750	1.0554	9.05	1.08	
16	44.398	2.0387	10.90	1.30	58	96.022	1.0363	3.93	0.47	
17	45.439	1.9944	198.14	23.67	59	98.079	1.0200	7.27	0.87	
18	46.970	1.9329	4.57	0.55	60	99.068	1.0125	1.95	0.23	
19	48.814	1.8641	62.98	7.52	61	99.693	1.0078	1.84	0.22	
20	49.148	1.8522	66.23	7.91	62	101.154	0.9972	11.65	1.39	
21	50.802	1.7957	7.46	0.89	63	101.474	0.9949	6.97	0.83	
22	52.524	1.7408	33.55	4.01	64	104.286	0.9756	3.95	0.47	
23	53.860	1.7008	6.59	0.79	65	105.756	0.9660	2.41	0.29	
24	54.412	1.6848	55.14	6.59	66	106.477	0.9615	4.06	0.49	
25	55.580	1.6521	62.65	7.48	67	108.574	0.9487	7.24	0.87	
26	56.485	1.6278	36.46	4.35	68	109.543	0.9430	4.59	0.55	
27	59.042	1.5632	28.10	3.36						
28	60.061	1.5391	23.53	2.81						
29	60.287	1.5339	38.26	4.57						
30	61.187	1.5135	2.72	0.33						
31	62.343	1.4882	8.91	1.06						
32	62.708	1.4804	8.85	1.06						
33	63.758	1.4585	12.73	1.52						
34	64.252	1.4485	15.19	1.81						
35	66.201	1.4105	45.74	5.46						
36	69.043	1.3592	23.22	2.77						
37	69.203	1.3564	27.61	3.30						
38	71.667	1.3157	6.44	0.77						
39	73.619	1.2856	10.28	1.23						
40	74.583	1.2714	4.22	0.50						
41	75.275	1.2614	40.88	4.88						
42	76.579	1.2431	20.38	2.43						

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractor de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>BaZnO<sub>3</sub>; Cps - intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.



Anexo I

Espectro de Difracción del Compuesto  $\text{La}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{BaZnO}_3$   
de la Solución Sólida de  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$



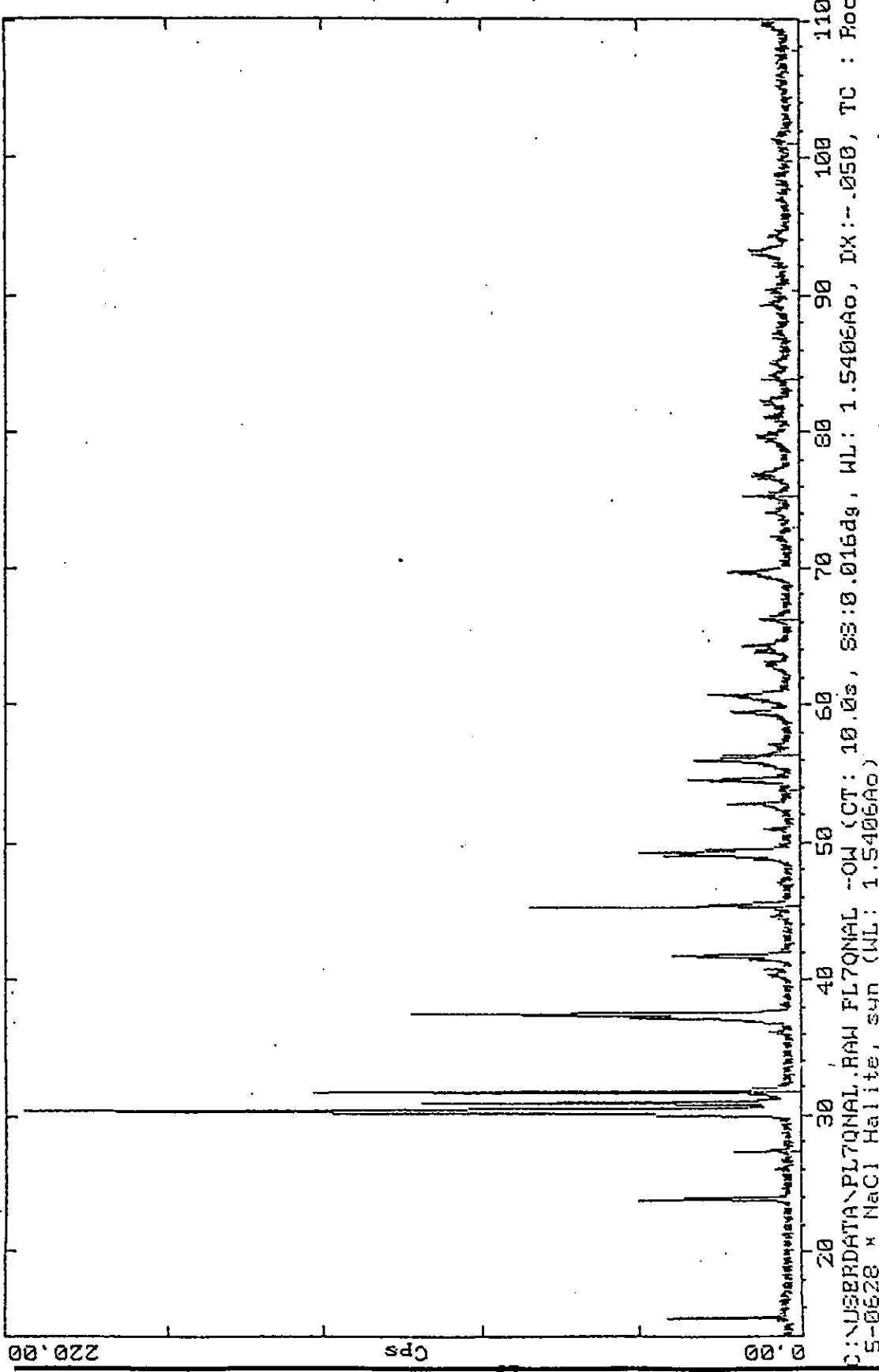
DIFFRAC/AT--PRINTDIF V1.0 \*\*\* Range #1  
 Sample name: PLBZO-8B Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000  
 Wavelength 1: 1.54056 Step size: 0.020 Time/step: 10.0  
 Wavelength 2: 1.54439 Peak width: 0.300 Threshold: 2.0

-N-	2 theta	d	Cps	%
1	15.224	5.8151	75.47	8.35
2	23.870	3.7247	156.63	17.33
3	25.911	3.4357	14.60	1.62
4	30.220	2.9550	903.66	100.00
5	30.828	2.8980	287.43	31.81
6	31.660	2.8238	17.57	1.94
7	36.077	2.4875	14.00	1.55
8	37.009	2.4270	161.60	17.88
9	37.382	2.4036	450.88	49.89
10	40.245	2.2390	24.67	2.73
11	40.722	2.2139	21.41	2.37
12	41.561	2.1711	134.91	14.93
13	44.190	2.0478	8.45	0.93
14	44.540	2.0325	20.44	2.26
15	47.029	1.9306	4.73	0.52
16	48.935	1.8598	149.27	16.52
17	49.236	1.8491	165.35	18.30
18	50.870	1.7935	18.43	2.04
19	52.654	1.7369	68.77	7.61
20	54.490	1.6826	122.44	13.55
21	55.785	1.6466	116.56	12.90
22	56.854	1.6181	22.12	2.45
23	59.249	1.5583	65.42	7.24
24	60.264	1.5344	48.07	5.32
25	60.485	1.5294	90.27	9.99
26	61.278	1.5115	6.31	0.70
27	62.556	1.4836	21.78	2.41
28	63.836	1.4569	36.25	4.01
29	64.274	1.4480	54.89	6.07
30	66.112	1.4122	11.74	1.30
31	69.212	1.3563	53.27	5.89
32	69.431	1.3526	67.98	7.52
33	71.943	1.3114	14.74	1.63
34	73.819	1.2826	27.20	3.01
35	74.896	1.2668	11.56	1.28
36	76.583	1.2431	29.27	3.24
37	76.791	1.2402	47.15	5.22
38	79.051	1.2103	21.09	2.33
39	79.505	1.2046	28.50	3.15
40	79.748	1.2015	21.33	2.36
41	80.905	1.1872	23.56	2.61
42	82.035	1.1737	27.22	3.01
43	83.784	1.1536	7.96	0.88
44	84.650	1.1440	18.92	2.09
45	88.475	1.1041	7.59	0.84
46	89.162	1.0974	21.65	2.40
47	89.910	1.0902	22.04	2.44
48	91.116	1.0789	9.20	1.02
49	92.478	1.0665	44.47	4.92
50	92.737	1.0642	45.26	5.01
51	94.019	1.0531	19.82	2.19
52	96.468	1.0327	11.90	1.32
53	98.332	1.0181	14.91	1.65
54	101.322	0.9960	12.97	1.44

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_3$ ; Cps - intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 27-Feb-1999 13:42

2-Theta - Scale



Anexo I

Espectro de Difracción del Compuesto  $La_{1.4}Eu_{0.6}BaZnO_3$   
de la Solución Sólida de  $La_2BaZnO_3$  con  $Eu_2O_3$

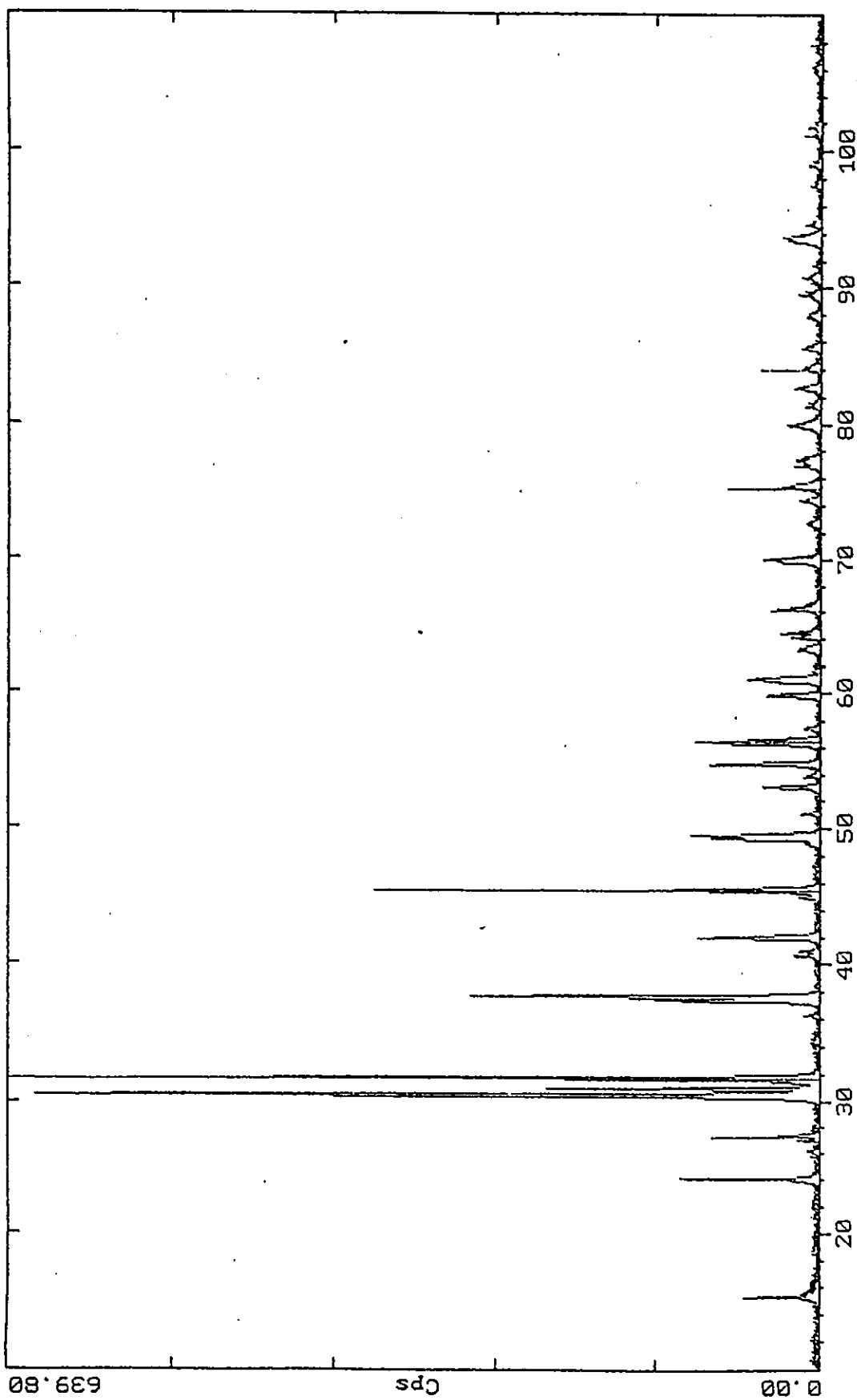
DIFFRAC/AT--PRINTDIF V1.0 \*\*\* Range #1  
 Sample name: PL7QNAL Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000  
 Wavelength 1: 1.54056 Step size: 0.020 Time/step: 10.0  
 Wavelength 2: 1.54439 Peak width: 0.300 Threshold: 2.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	15.279	5.7943	36.20	16.81
2	30.330	2.9445	215.30	100.00
3	30.887	2.8927	104.60	48.58
4	36.183	2.4805	6.10	2.83
5	37.288	2.4095	46.30	21.50
6	40.304	2.2359	5.10	2.37
7	40.639	2.2182	5.10	2.37
8	41.767	2.1609	34.40	15.98
9	44.720	2.0248	7.20	3.34
10	49.106	1.8537	36.90	17.14
11	49.343	1.8454	43.80	20.34
12	50.926	1.7917	9.10	4.23
13	52.574	1.7393	6.30	2.93
14	52.833	1.7314	19.20	8.92
15	54.595	1.6796	29.60	13.75
16	56.042	1.6396	28.60	13.28
17	59.511	1.5520	18.00	8.36
18	60.773	1.5228	24.10	11.19
19	62.864	1.4771	8.20	3.81
20	63.993	1.4537	11.70	5.43
21	64.358	1.4463	14.80	6.87
22	66.350	1.4077	8.50	3.95
23	69.708	1.3479	18.70	8.69
24	72.304	1.3057	4.70	2.18
25	75.304	1.2610	10.70	4.97
26	76.734	1.2410	12.00	5.57
27	77.024	1.2370	10.60	4.92
28	79.718	1.2019	10.70	4.97
29	81.095	1.1849	8.40	3.90
30	82.183	1.1719	9.40	4.37
31	82.318	1.1704	9.80	4.55
32	85.124	1.1388	7.10	3.30
33	89.322	1.0958	8.40	3.90
34	92.958	1.0623	12.10	5.62
35	93.237	1.0598	13.00	6.04
36	94.334	1.0504	6.40	2.97
37	101.494	0.9947	6.80	3.16

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_3$ ; Cps - intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó acabo el barrido.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 05-Jan-1999 15:08

2-Theta - Scale



A:\PL60ASI.RAW PL60ASI LENTO (CT: 10.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
5-0628 x NaCl Halite, syn (WL: 1.5406Ao)

Anexo I

Espectro de Difracción del Compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{BaZnO}_5$   
de la Solución Sólida de  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

DIFFRAC/AT-PRINTDIFF V1.0 \*\*\*

Range #1

Sample name: PL60ASI

Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000

Wavelength 1: 1.54056

Step size: 0.020

Time/step: 10.0

Wavelength 2: 1.54439

Peak width: 0.300

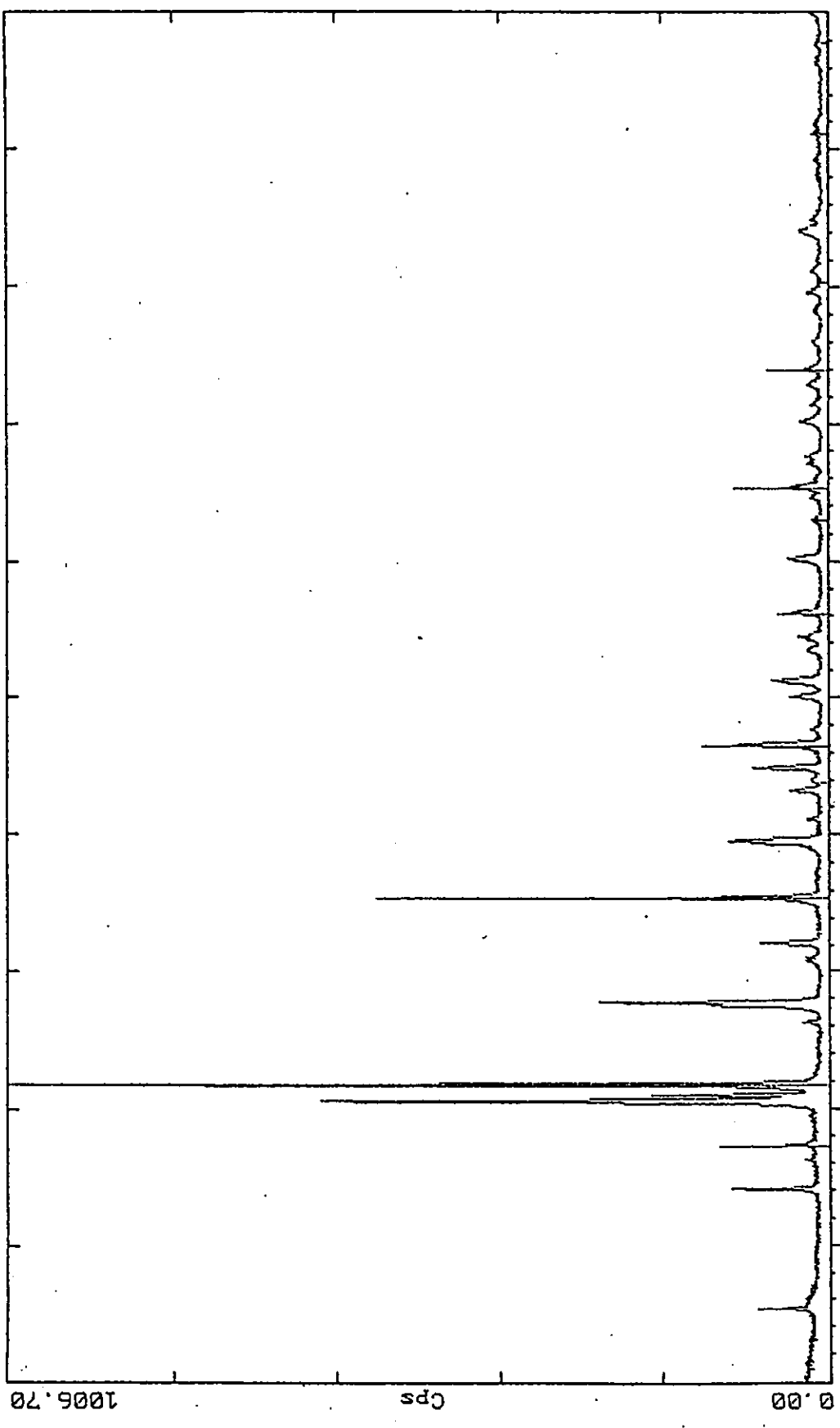
Threshold: 2.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
4	30.411	2.9368	619.59	100.00
6	31.696	2.8207	545.97	88.12
9	37.613	2.3894	275.95	44.54
5	30.902	2.8913	215.54	34.79
14	45.447	1.9941	133.67	21.57
8	37.332	2.4067	128.64	20.76
2	24.019	3.7019	108.26	17.47
16	49.430	1.8423	99.99	16.14
12	41.924	2.1531	95.36	15.39
20	54.694	1.6768	85.87	13.86
21	56.303	1.6326	82.44	13.31
15	49.239	1.8490	79.23	12.79
1	15.288	5.7909	57.95	9.35
24	60.965	1.5185	55.75	9.00
18	52.993	1.7265	43.82	7.07
29	69.934	1.3440	43.78	7.07
23	59.761	1.5462	41.09	6.63
28	66.208	1.4104	33.73	5.44
32	75.281	1.2613	32.02	5.17
3	27.347	3.2585	30.56	4.93
27	64.420	1.4451	29.46	4.76
34	79.852	1.2002	24.46	3.95
42	93.393	1.0585	24.07	3.89
26	64.089	1.4518	21.58	3.48
10	40.567	2.2220	19.12	3.09
36	82.560	1.1676	18.79	3.03
33	76.874	1.2391	18.66	3.01
40	89.452	1.0946	16.06	2.59
25	63.287	1.4682	15.45	2.49
11	40.913	2.2040	14.95	2.41
13	44.903	2.0170	14.46	2.33
31	74.281	1.2758	14.36	2.32
17	51.026	1.7884	14.20	2.29
37	83.975	1.1514	13.05	2.11
38	85.479	1.1350	13.04	2.10
41	90.690	1.0828	12.95	2.09
22	57.381	1.6045	11.31	1.83
7	36.233	2.4772	10.97	1.77
35	81.206	1.1836	10.19	1.64
19	53.850	1.7011	9.61	1.55
43	94.589	1.0482	8.98	1.45
46	101.691	0.9933	8.55	1.38
39	87.917	1.1097	8.38	1.35
30	72.600	1.3011	8.38	1.35
45	98.906	1.0137	7.80	1.26
44	97.459	1.0248	6.20	1.00

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractor de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_3$ ; Cps = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 05-Jan-1999 15:11

2-Theta - Scale



A:\PL50ASI.RAW PL50ASI LENTA (CT: 10.0s, SS:0.0200dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.043, TC : Room)  
5-0628 \* NaCl Halite, syn (HL: 1.5406Ao)

Anexo I

Espectro de Difracción del Compuesto  $\text{LaEuBaZnO}_5$   
de la Solución Sólida de  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

DIFFRAC/AT-PRINTDIF V1.0 ...

Range #1

Sample name: PL50ASI

Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000

Wavelength 1: 1.54056

Step size: 0.020

Time/step: 10.0

Wavelength 2: 1.54439

Peak width: 0.300

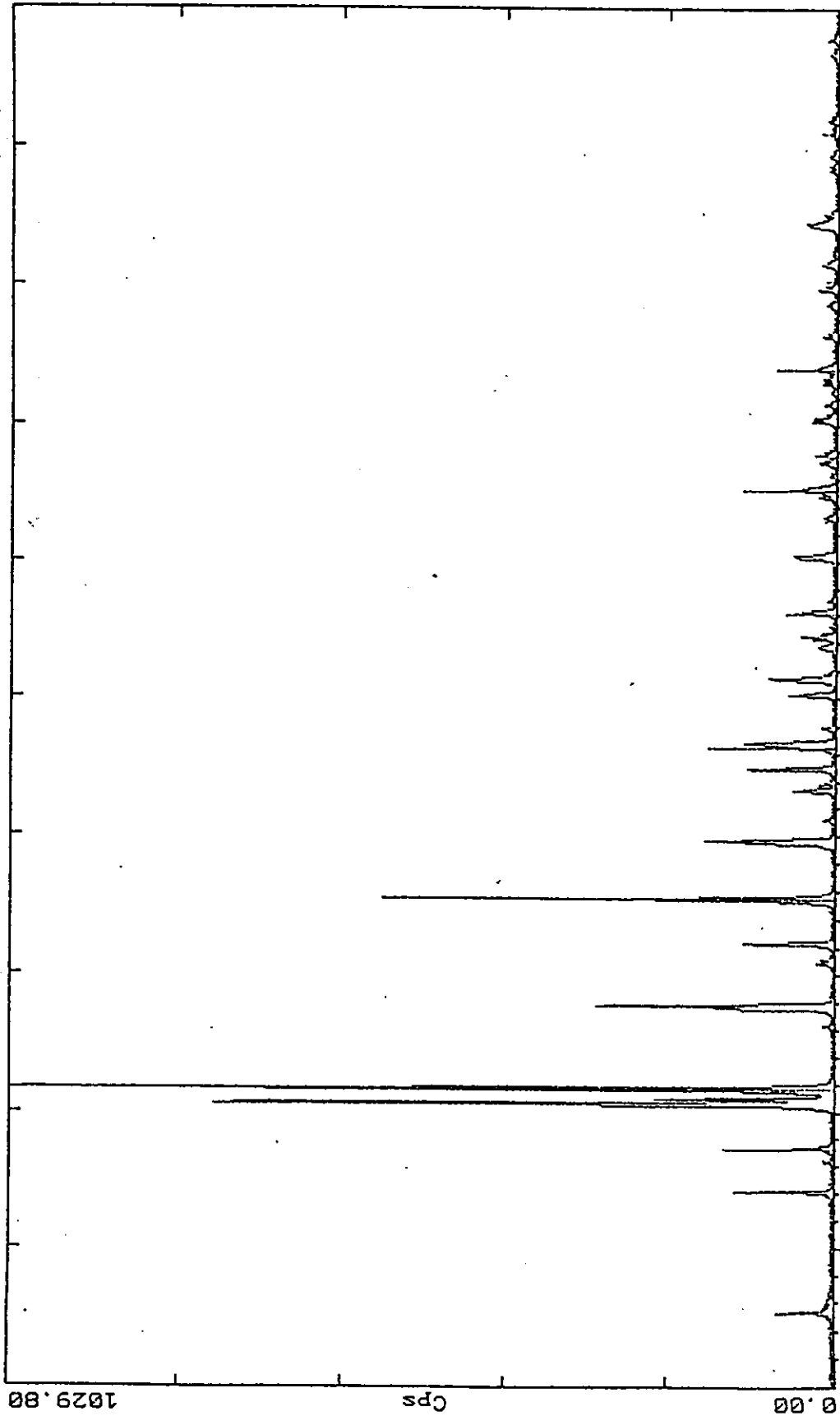
Threshold: 2.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	15.298	5.7872	85.20	8.46
2	24.109	3.6883	116.10	11.53
3	27.367	3.2562	50.50	5.02
4	30.532	2.9255	624.90	62.07
5	30.949	2.8870	215.90	21.45
6	31.703	2.8201	1006.70	100.00
7	36.269	2.4748	28.90	2.87
8	37.517	2.3953	140.40	13.95
9	37.748	2.3812	278.80	27.69
10	40.749	2.2125	22.50	2.24
11	41.040	2.1974	24.70	2.45
12	42.118	2.1437	81.60	8.11
13	45.449	1.9940	193.00	19.17
14	48.997	1.8576	23.00	2.28
15	49.553	1.8380	120.30	11.95
16	51.114	1.7855	23.40	2.32
17	53.187	1.7207	45.60	4.53
18	53.938	1.6985	18.50	1.84
19	54.823	1.6732	88.90	8.83
20	56.505	1.6273	112.80	11.20
21	57.657	1.5975	19.50	1.94
22	60.044	1.5395	44.00	4.37
23	61.228	1.5126	63.50	6.31
24	63.492	1.4640	23.70	2.35
25	64.258	1.4484	25.50	2.53
26	64.479	1.4439	34.90	3.47
27	66.213	1.4103	51.90	5.16
28	70.182	1.3399	46.10	4.58
29	73.037	1.2944	16.10	1.60
30	74.535	1.2721	18.40	1.83
31	75.280	1.2613	49.00	4.87
32	77.069	1.2364	22.90	2.27
33	77.615	1.2291	24.60	2.44
34	80.108	1.1970	31.60	3.14
35	81.365	1.1817	17.10	1.70
36	82.896	1.1637	21.40	2.13
37	83.982	1.1514	25.60	2.54
38	84.257	1.1483	18.40	1.83
39	86.055	1.1289	16.40	1.63
40	88.257	1.1063	14.40	1.43
41	89.615	1.0930	24.20	2.40
42	94.100	1.0524	32.20	3.20
43	94.911	1.0455	18.80	1.87

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractor de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de LaEuBaZnO<sub>3</sub>; Cps = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 05-Jan-1999 16:09

2-Theta - Scale



A:\PL40ASI.RAW PL40ASI LENTA C/NaCl (CT: 10.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, DX:-.048, TC : Room)  
5-0628 \* NaCl Halite, syn (WL: 1.5406Ao)

Anexo I

Espectro de Difracción del Compuesto  $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}\text{BaZnO}_5$   
de la Solución Sólida de  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$



DIFFRAC/AT-PRINTDIF V1.0 ...

Range #1

Sample name: PL40ASI

Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000

Wavelength 1: 1.54056

Step size: 0.020

Time/step: 10.0

Wavelength 2: 1.54439

Peak width: 0.300

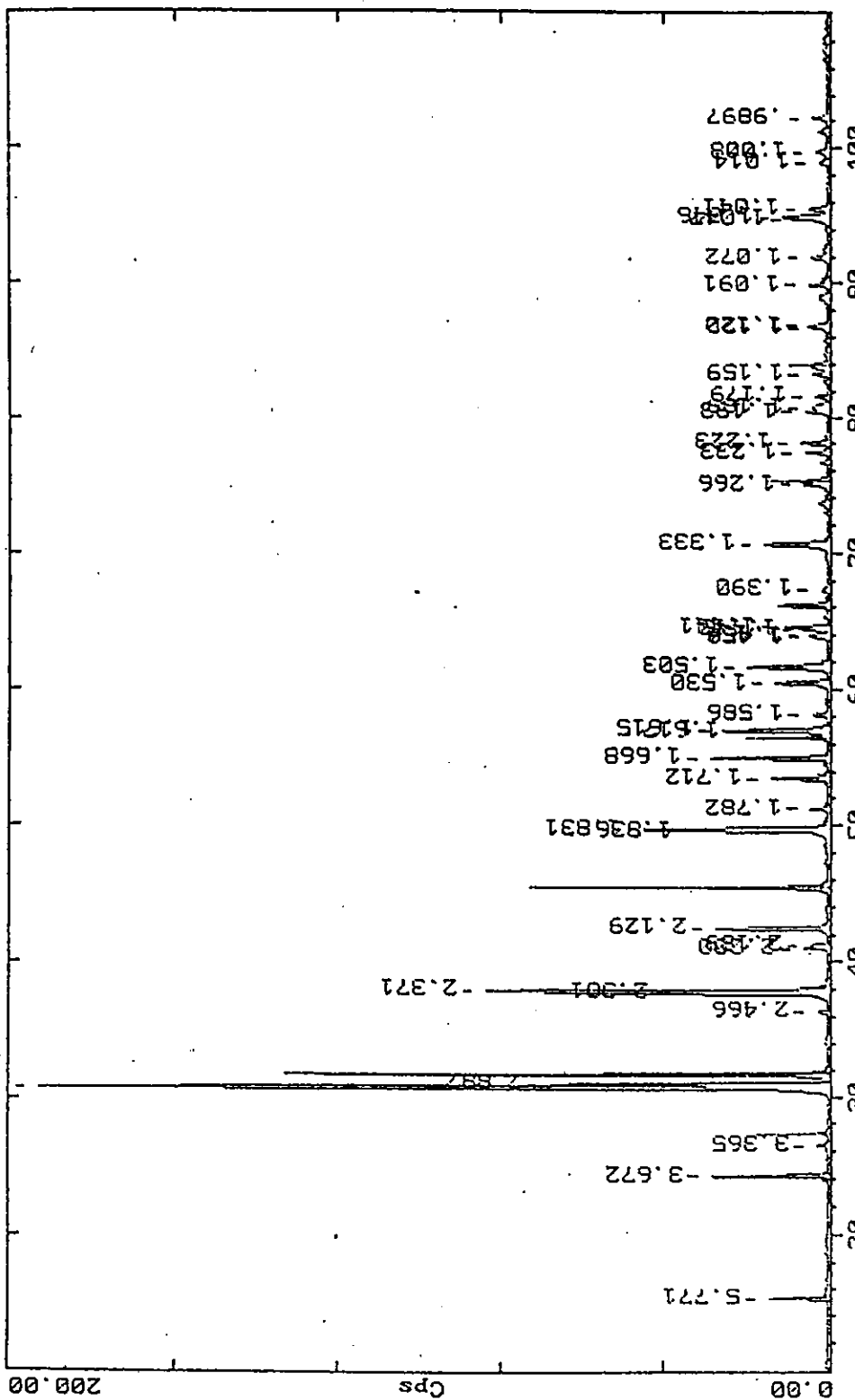
Threshold: 2.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---					
1	15.330	5.7751	69.29	6.83	43	80.772	1.1888	9.83	0.97
2	24.164	3.6801	121.35	11.96	44	81.488	1.1802	12.75	1.26
3	27.359	3.2572	49.93	4.92	45	81.732	1.1773	7.57	0.75
4	30.625	2.9168	778.63	76.72	46	83.038	1.1620	14.65	1.44
5	30.986	2.8837	220.10	21.69	47	83.315	1.1589	16.00	1.58
6	31.709	2.8195	1014.93	100.00	48	83.991	1.1513	26.10	2.57
7	36.327	2.4710	13.48	1.33	49	85.357	1.1363	4.04	0.40
8	37.632	2.3882	145.78	14.36	50	86.334	1.1259	15.40	1.52
9	37.840	2.3756	294.70	29.04	51	86.616	1.1230	8.97	0.88
10	40.872	2.2061	19.92	1.96	52	88.659	1.1023	10.74	1.06
11	41.126	2.1931	15.20	1.50	53	89.744	1.0918	21.10	2.08
12	42.289	2.1354	111.16	10.95	54	90.012	1.0892	12.47	1.23
13	45.447	1.9941	246.34	24.27	55	91.541	1.0750	16.83	1.66
14	47.301	1.9201	2.06	0.20	56	91.804	1.0726	10.06	0.99
15	49.640	1.8350	158.81	15.65	57	92.213	1.0689	4.92	0.48
16	51.172	1.7836	14.05	1.38	58	94.414	1.0497	31.39	3.09
17	53.320	1.7167	49.10	4.84	59	95.213	1.0430	15.05	1.48
18	53.898	1.6996	10.10	1.00	60	98.414	1.0174	8.75	0.86
19	54.905	1.6708	107.77	10.62	61	98.766	1.0148	5.35	0.53
20	56.492	1.6276	62.06	6.12	62	99.431	1.0097	9.03	0.89
21	56.718	1.6216	111.89	11.02	63	101.056	0.9979	7.83	0.77
22	57.870	1.5921	14.37	1.42	64	102.048	0.9908	10.11	1.00
23	60.248	1.5348	55.97	5.51	65	102.360	0.9887	5.69	0.56
24	61.452	1.5076	80.89	7.97	66	106.801	0.9595	7.25	0.71
25	63.774	1.4582	19.08	1.88	67	107.898	0.9527	9.31	0.92
26	64.332	1.4469	25.62	2.52	68	108.257	0.9506	5.09	0.50
27	64.527	1.4430	40.56	4.00					
28	65.252	1.4287	5.69	0.56					
29	66.214	1.4102	47.92	4.72					
30	67.110	1.3936	8.31	0.82					
31	70.371	1.3368	45.96	4.53					
32	73.209	1.2918	13.49	1.33					
33	74.756	1.2689	18.60	1.83					
34	75.276	1.2614	54.56	5.38					
35	75.472	1.2586	34.87	3.44					
36	76.309	1.2468	6.98	0.69					
37	77.204	1.2346	19.78	1.95					
38	77.412	1.2318	13.92	1.37					
39	77.806	1.2265	23.17	2.28					
40	78.032	1.2236	12.89	1.27					
41	80.256	1.1952	28.06	2.76					
42	80.469	1.1925	25.58	2.52					

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{BaZnO}_3$ ; Cps - intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 21-Nov-1997 10:40

2-Theta - Scale



C:\USERDATA\PLNEWID.PAW PLNEWID LENTA (CT: 10.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406A0, DX:-.026, TC : Room)  
5-0528 % NaCl Halite, syn (WL: 1.5406A0)

Anexo I  
Espectro de Difracción del Compuesto  $\text{La}_2\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$   
de la Solución Sólida de  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

DIFFRAC/AT-PRINTDIF V1.0 ...

Range #1

Sample name: PLNEWD

Raw data measured from 2 theta = 10.000 to 110.000

Wavelength 1: 1.54056

Step size: 0.020

Time/step: 10.0

Wavelength 2: 1.54439

Peak width: 0.300

Threshold: 2.0

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	15.340	5.7712	14.35	7.44
2	24.219	3.6719	28.40	14.73
3	26.468	3.3648	2.74	1.42
4	30.702	2.9097	192.88	100.00
5	31.002	2.8822	67.51	35.00
6	36.401	2.4661	2.66	1.38
7	37.756	2.3807	36.98	19.17
8	37.923	2.3706	83.58	43.33
9	40.995	2.1998	5.78	3.00
10	41.204	2.1891	4.10	2.12
11	42.426	2.1288	27.35	14.18
12	49.616	1.8358	30.91	16.02
13	49.742	1.8315	43.02	22.30
14	51.229	1.7818	4.38	2.27
15	53.476	1.7121	14.11	7.32
16	54.991	1.6684	28.69	14.87
17	56.883	1.6173	19.32	10.01
18	56.960	1.6153	25.84	13.40
19	58.095	1.5865	3.91	2.03
20	60.478	1.5295	12.84	6.66
21	61.665	1.5029	19.54	10.13
22	63.857	1.4565	3.93	2.04
23	64.003	1.4535	4.19	2.17
24	64.436	1.4448	5.48	2.84
25	64.611	1.4413	10.53	5.46
26	67.298	1.3901	1.71	0.89
27	70.614	1.3328	15.65	8.11
28	74.963	1.2659	5.74	2.97
29	77.347	1.2327	5.67	2.94
30	78.056	1.2233	6.68	3.46
31	80.408	1.1933	5.62	2.92
32	80.764	1.1889	3.93	2.04
33	81.609	1.1787	3.13	1.62
34	83.272	1.1594	3.89	2.02
35	86.698	1.1221	3.88	2.01
36	86.859	1.1205	4.39	2.28
37	89.867	1.0906	4.70	2.44
38	91.892	1.0718	4.04	2.10
39	94.754	1.0468	8.21	4.26
40	94.893	1.0457	10.97	5.69
41	95.466	1.0409	4.46	2.31
42	98.902	1.0137	2.22	1.15
43	99.696	1.0078	2.75	1.43

Valores (obtenidos) experimentalmente con un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000) de d (distancia interplanar) y de 2 theta para cada máximo de difracción del espectro de rayos-X de  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{BaZnO}_3$ ; Cps = intensidad integral de los máximos de difracción y % es la intensidad relativa. También se reportan las condiciones en las cuales se llevó a cabo el barrido.



# BIBLIOTECA



Bibliografía

- <sup>1</sup> L. ER-Rakho and C. Michel, *et al.* J.Solid State Chem. **73**, 531-535 (1988)
- <sup>2</sup> Jeremy K. Burdett and John F. Mitchell. J. Am. Chem. Soc. **112**, 6571-6579 (1990)
- <sup>3</sup> E. García-Matres, J.L. Martínez, *et al.* J. Solid State Chem. **103**, 322-333 (1993)
- <sup>4</sup> S. Taboada, J.E. Muñoz-Santiuste, A. De Andrés. Journal of Luminiscence **72-74**, 273-275 (1997)
- <sup>5</sup> R. Saez-Puche and J. Hernández-Velasco. Advances Materials Research **1-2**, 65-82 (1994)
- <sup>6</sup> Araceli E. Lavat, Enrique J. Varan, R. Saez-Puche, *et al.* Vibrational Spectroscopy **3**, 291-298 (1992)
- <sup>7</sup> R. Saez-Puche and J. Hernández-Velasco. Advanced Materials Research **1-2**, 65-82 (1994)
- <sup>8</sup> Victor Manuel Sáncnez Salcedo. Tesis (1993)
- <sup>9</sup> A. R. West, *Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, (1984), Cap. 10
- <sup>10</sup> Gerardo Cabañas, Rubén A. Toscano, *Cristalografía de Policristales por Difracción de rayos-X*, SMCr, Nov. 1997
- <sup>11</sup> John Wormald, *Métodos de Difracción*, Reverté S.A., España (1979)
- <sup>12</sup> A.K. Cheetham & P. Day, *Solid state Chem. Technics*, Oxford University Press (1987)
- <sup>13</sup> A.R. West, *Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Capítulo 5 (1984)
- <sup>14</sup> *An Introduction to x-ray powder diffractometry*, R. Jenkins & J.L. de Vries, Philips Holland.
- <sup>15</sup> Francisco correa Miranda, Tesis (1997)
- <sup>16</sup> WIN-METRIC Ver. 1 . 3 ©Sigma-C GmbH, Siemens Analytical X-Ray Systems (1991-93)
- <sup>17</sup> P.E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl. J. of Appl. Crystallography **18**, 367-70 (1985)
- <sup>18</sup> D. Louër and R. Vargas. J. of Appl. Crystallografy **15**, 89 (1969)
- <sup>19</sup> J.W. Visser. J. of Appl. Crystallografy **2**, 89 (1969)
- <sup>20</sup> X-ray Powder Diagram Indexing Routine by, Daniel TAUPIN, C.N.R.S., Versión 6.0 MER 27 mar 1991 (086)
- <sup>21</sup> O. Durruthy, F. Fajardo y R. Pomés. Rev. Cub. Fís. **1**, 79 (1981)
- <sup>22</sup> E.P. Werner. Z.F. Kryst **120**, 375 (1964)
- <sup>23</sup> E.P. Werner. Arki. Kemi **31**, 513 (1969)
- <sup>24</sup> P.M. de Wolff. J. of Appl. Crystallografy **1**, 108 (1968)
- <sup>25</sup> A.D. Mighell and A.Santoro. J. of Appl. Crystallografy **8**, 372 (1975)
- <sup>26</sup> A. Paneque, J. Duque y R. Pomés. Revista Mexicana de Física **6**, 886-890 (1992)
- <sup>27</sup> O. Durruthy, F. Fajardo y R. Pomés. Rev. Cub. Fís. **5**, 71 (1985)
- <sup>28</sup> A. Hadding. Mins. Zentrall. Min. Geol. Paleont. **20**, 631 (1920)
- <sup>29</sup> M.E. Straumonis. Acta Cryst. **13**, 10 (1960)

- <sup>30</sup> I.L. Mirkin, *Spravochnik po Rentgenostrukturnogo Analiza Polikrist.* Izd. Fis-Mat., Moskva (1961)
- <sup>31</sup> V.A. Frank-Kamenetskii, *Rukovodstvo po Rentgenovskomy issle dovaniu Mineralov.* Nedra, Leningrad (1975)
- <sup>32</sup> N.O. Kassandrova, V.V. Levedov, *Obrabotka Resultatov Nabliudenii.* Izd. Fis-Mat., Moskva (1970)
- <sup>33</sup> M.D. Jeiker, S.L. Zevin, *Rentgenovskaia Difraktometria.* Izd. Fis-Mat., Moskva (1963)
- <sup>34</sup> A. Serra y F. Cruz, Universidad de la Habana, Comunicación personal (1989)
- <sup>35</sup> LSUCRI / Least Squares Unit Cell Refinements with Indexing on the personal Computer / R.G. Garvey, Nort Dakota State Univ. - Personal Communication (1993)
- <sup>36</sup> DIFFRACT / AT / V .3.2 Copyright (c) SOCABIM 1986,1993. Copyright (c) Siemens (1993).

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



# NEW D II

*Escena de la glorificación de una conquista militar.*

# Estudio de los compuestos con estructura tipo perovskitas con fórmula $RE_2BaMO_5$

A. Hernández-Pérez, J.A. Chávez-Carvayar y M.E. Villafuerte-Castrejón.  
*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México*  
*Apartado postal 70-360, Ciudad Universitaria, México, D.F., Mexico*

Recibido el 27 de febrero de 1998; aceptado el 29 de abril de 1998

Las perovskitas que contienen iones de cobre con valencia mixta, entre otras perovskitas deficientes en oxígeno, conforman una importante familia que ha sido estudiada recientemente debido a que presenta propiedades superconductoras [1]. Sin embargo, dentro de este grupo, óxidos de la familia  $RE_2BaM^{II}O_5$  (donde  $M = Zn, Co, Ni$ ) no muestran esta propiedad, ya que son aislantes y además presentan propiedades magnéticas interesantes, de ahí el interés en llevar a cabo un minucioso estudio cristalográfico. Así, a pesar de tener idéntica estequiometría los compuestos  $RE_2BaMO_5$  presentan nuevos tipos estructurales, dependiendo de los cationes  $Ln^{3+}$  y del  $M^{2+}$  presentes en la red [2]. En este trabajo se reporta la síntesis por reacción en estado sólido y la caracterización estructural por rayos X por el método de polvos de los compuestos  $La_2BaZnO_5$ ,  $Eu_2BaZnO_5$ . Se presentan dos nuevas series de soluciones sólidas formadas en el sistema binario  $La_2BaZnO_5$ - $Eu_2BaZnO_5$ , con fórmula  $Eu_{2-x}La_xBaZnO_5$  y  $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$ . De esta última solución sólida se reporta el límite de solubilidad y la variación de los parámetros de la celda en función del valor de  $x$ .

*Descriptors:* Soluciones sólidas; perovskitas; caracterización por difracción de rayos X

Oxygen deficient perovskite compounds which contain copper cations with mixed valence form an important family due to their superconducting properties [1]. However, the family  $RE_2BaM^{II}O_5$  ( $M = Zn, Co, Ni$ ), which belongs to this group, does not show this property; compounds are insulators with interesting magnetic properties; therefore it is important to aim a detailed crystallochemical study. Although  $RE_2BaMO_5$  compounds have identical stoichiometry they exhibit different structures depending on the  $Ln^{3+}$  and  $M^{2+}$  cations that are present in the lattice [2]. In this work the synthesis by solid state reaction of  $La_2BaZnO_5$  and  $Eu_2BaZnO_5$  and their structural characterization by X-ray powder diffraction are presented. Two new solid solution series in the binary system  $La_2BaZnO_5$ - $Eu_2BaZnO_5$ , with formulae  $Eu_{2-x}La_xBaZnO_5$  and  $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$  are reported. For the La solid solution, the limit of solubility and the change in the cell parameters as a function of composition  $x$  are included.

*Keywords:* Solid solutions; perovskites; X-ray diffraction characterization

PACS: 81.20.L

## 1. Introducción

Los óxidos tipo perovskita han sido ampliamente estudiados debido a sus interesantes propiedades y numerosas aplicaciones. En particular, el interés ha sido enfocado en las estructuras perovskita o del tipo perovskita no estequiométricas que contengan metales de transición. Cuando los sitios catiónicos-B se encuentran ocupados por iones con valencia mixta, se pueden obtener materiales de alta conductividad, mientras que los que presentan valencia fija son normalmente aislantes.

La familia de compuestos con fórmula general  $(Ln^{3+})_2BaM^{II}O_5$  donde  $Ln =$  cationes de tierra rara y  $M =$  metal de transición (3d), cristalizan en cuatro diferentes tipos estructurales que dependen de la coordinación de los oxígenos alrededor del metal de transición que se encuentra como catión divalente  $M^{II}$ . Las posibles coordinaciones son de los tipos: plano cuadrado (P), tetraédrico (T) (coordinación 4, p. ej. C4P ó C4T), pirámide cuadrada (C5) y octaédrica (C6), [3].

El primer tipo estructural está representado por  $Nd_2BaMO_5$  ( $M = Pt, Pd, Cu$ ) con coordinación del metal en

un plano cuadrado (C4P). El segundo tipo por  $Nd_2BaZnO_5$ , (I4/mcm). Este sistema fue caracterizado por la presencia de grupos tetraédricos de  $ZnO_4$  (C4T), corresponde al  $La_2BaZnO_5$ . La tercera estructura, cuya coordinación para  $M$  es de pirámide de base cuadrada (C5) se representa por  $Sm_2BaCuO_5$  (Pnma), en la que se encuentra:  $Eu_2BaZnO_5$ . El cuarto y último tipo estructural está representado por  $Nd_2BaNiO_5$  (Immm), donde el  $Ni^{2+}$  presenta una coordinación de oxígenos octaédrica (C6).

## 2. Experimental

Las series de compuestos fueron sintetizados por reacción en estado sólido a partir de mezclas de cantidades estequiométricas de los óxidos de alta pureza:  $Eu_2O_3$  (99.99%),  $La_2O_3$  (99.9%),  $ZnO$  (99.99%) y  $BaCO_3$  (R.A.). Para obtener productos de 5 g aproximadamente se pesaron en proporción molar los reactantes apropiados y se mezclaron en un mortero de ágata con acetona, moliendo continuamente hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Posteriormente las mezclas se colocaron en crisoles de platino con tapa, y se some-



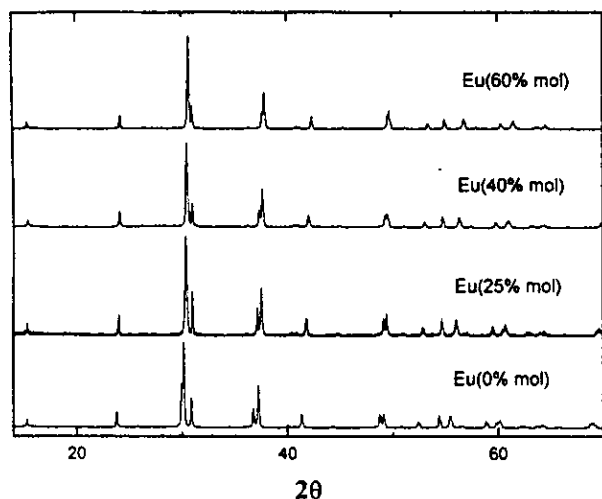


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos X de la serie de soluciones sólidas de La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> con Eu<sup>3+</sup>.

tieron a un tratamiento térmico inicial a 700°C durante 4 horas para eliminar CO<sub>2</sub>, a continuación se calentaron a 1050°C durante 7 días con moliendas a intervalos de 24 ó 48 horas para homogeneizar los compuestos. Al completarse la reacción se caracterizó cada una de las fases por difracción de rayos X por el método de polvos utilizando un Difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu K<sub>α1</sub> y  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  con un monocromador secundario de grafito.

### 3. Resultados

En el sistema binario La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>-Eu<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> se sintetizó una serie de soluciones sólidas en la que se incorporó Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la red de La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> hasta en un 60% en mol, Fig. 1. Así mismo se encontró que el compuesto Eu<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> forma una solución sólida con La<sup>3+</sup> en la que existe un límite inferior de solubilidad, ya que admite en la red hasta un 10% en mol de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La variación de los parámetros de la celda con la composición en la solución sólida de La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> con Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en las Figs. 2 y 3.

Los parámetros de la celda decrecen linealmente al aumentar la concentración de Eu<sup>3+</sup> en la red. Esto se debe a que el radio iónico del Eu<sup>3+</sup> es menor que el del ion La<sup>3+</sup>. El cambio lineal de los parámetros en esta solución sólida indica que se cumple la ley de Vegard [4] y generalmente esto muestra que la solución sólida se forma por un mecanismo de sustitución simple. De ahí se infiere el siguiente mecanismo:

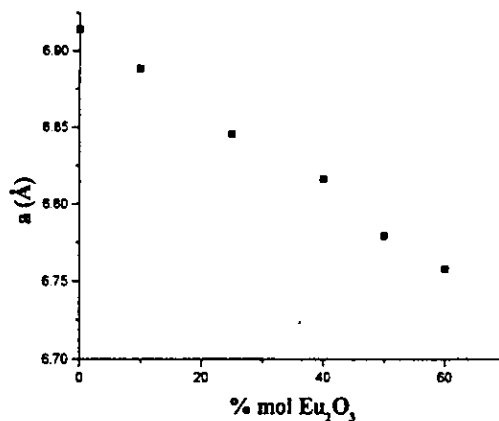


FIGURA 2. Variación del parámetro a de las soluciones sólidas de La<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>BaZnO<sub>5</sub> en función del % en mol de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

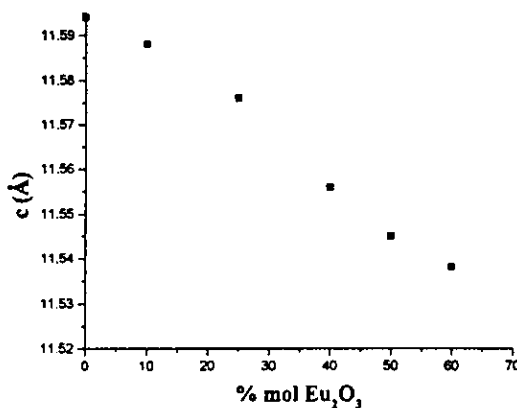
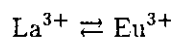


FIGURA 3. Variación del parámetro c de las soluciones sólidas de La<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>BaZnO<sub>5</sub> en función del % en mol de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



con fórmula La<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>BaZnO<sub>5</sub>.

Los parámetros de la celda del compuesto Eu<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> no han sido determinados por lo que la caracterización de esta solución sólida, será tratada posteriormente.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la DGA-PA (UNAM), recibido a través del proyecto PAPIIT No. IN105895.

1. L. ER-Rakho *et al.*, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 531.
2. J.K. Burdett and J.F. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6571.
3. E. García-Matres *et al.*, *J. Solid State Chem.* **103** (1993) 322.

4. Anthony R., *West Solid state chemistry and its appl.*, (John Wiley and sons. Chichester, New York Brisbane, Toronto, Singapore, 1984) p. 51 y p. 367.

ADVANCES IN SCIENCE AND TECHNOLOGY

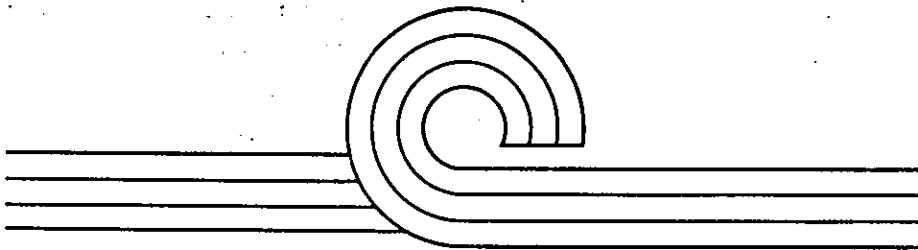
13

# CERAMICS: GETTING INTO THE 2000's

## Part A

P. VINCENZINI

(Editor)



TECHNA

Reprints

## SOLID SOLUTIONS AND NEW PHASE IN THE SYSTEM $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$

A. Hernández-Pérez, J.A. Chávez-Carvayar and M.E. Villafuerte-Castrejón  
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma  
de México. Apartado Postal 70-360, México D.F. 04510 MEXICO.

Mixed oxide compounds with rare earth cations show interesting physical, and chemical properties. They have been studied with great intensity in the last few years, mainly due to the discovery of the superconducting family of copper-oxide compounds that also contain rare earth cations. In this paper we present a study of the mixed oxide compounds of general stoichiometric formula given by  $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ . We present a detailed study of the solid solution in the binary system  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  -  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ . Two solid solutions, with formula:  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$  and a new phase have been synthesised by solid state reaction and characterised by X-ray powder diffraction technique.

### 1. INTRODUCCION

Perovskite-oxides and related structures with transition metal and rare earth cations are interesting not only by the diversity of the crystallographic features, but also for the electrical and magnetic properties.<sup>1</sup> Mixed oxides of general stoichiometry  $\text{Ln}_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$  show some of these properties<sup>1,2,3</sup>.

Compounds with general formula  $(\text{Ln}^{3+})_2\text{BaM}^{\text{II}}\text{O}_5$ , with Ln = rare earth and M = transition metal, generally form four structural types which are depending on the oxygen coordination of the transition metal. These crystallographic forms include square-plane (P), tetrahedral (T), square based pyramid (C5) and octahedral (C6) coordination. The first structural type is observed in  $\text{Nd}_2\text{BaMO}_5$ , where M = Pt, Pd, or Cu, with coordination C4P. The second type is found in  $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ , (coordination I4/mcm); this system which was characterized by the presence of  $\text{ZnO}_4$  tetrahedra (C4T) corresponds to  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  stoichiometry. The third structural type, with M in a square-based pyramidal coordination (C5), is typified by the compound  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$  (Pnma); it is worth mentioning that the  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  compound also belongs to this group. The last type is found in  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$  (I/mmm), here  $\text{Ni}^{2+}$  is octahedrally

coordinated by oxygen (C6)<sup>4</sup>. Studies on the solid solutions of several compounds of this family have already been reported, where transition metals have been substituted<sup>1,5</sup>. In this work will be presented the study of the solid solution of the title system, we report the existence of a new phase and the range of composition where this can be found.

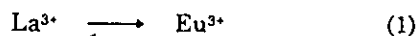
## 2. EXPERIMENTAL

The compounds were prepared by the usual solid state reaction, starting from stoichiometric mixtures of high-purity materials; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%, Aldrich), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%, Aldrich), BaCO<sub>3</sub> (99.99%, Aldrich) and ZnO (99.99%, Aldrich). Appropriate quantities of the starting reagents with total weight of 5 g were mixed with acetone for at least 10 min (in agate mortar and pestle). The powders were heated in air, using platinum crucibles at 700°C for a few hours to expel CO<sub>2</sub>, finally they were fired at 1050°C for a period of 4 to 5 days.

The resulting products were identified by using X-ray powder diffraction technique with a Siemens D5000 diffractometer with CuK $\alpha$  radiation and  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ . For the determination of the lattice parameters, a scan range of  $10 \leq 2\theta \leq 100^\circ$  with a step-width of  $0.02^\circ$  and 10 s as a count time per-step was used, the data were calibrated using NaCl as an internal standard. The diffraction pattern of the new phase was indexed using the Win Metric<sup>6</sup> program. The density measurements were performed using specific gravity bottles with CCl<sub>4</sub> as displacement liquid.

## 3. RESULTS

The results of 10 different composition of the binary system La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub>-Eu<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> showed that while La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> forms an extensive range of solid solutions Eu<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> forms a limited range of solid solutions. Accordingly, the replacement mechanism of La<sub>2</sub>BaZnO<sub>5</sub> solid solution is:



and the formula may be written as:

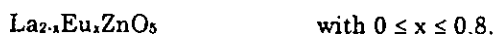


Figure 1 shows the X-ray powder patterns of five specimens of these solid solutions. The variation in lattice parameters  $a$  and  $c$  of the tetragonal unit cell and the experimental and calculated densities are shown in figures 2 and 3. The experimental ( $D_m$ ) and calculated ( $D_x$ ) density values match well thus, confirming the essential correctness of the proposed solid solutions mechanism in which the total number of cations was constrained to remain constant.

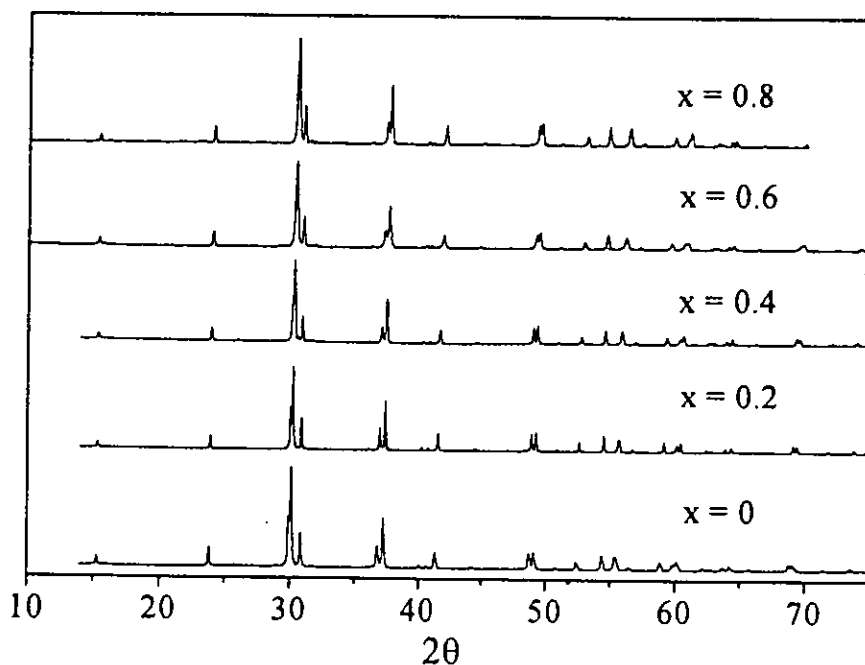


FIGURE 1  
X-ray powder diffraction pattern of  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$  solid solution.

Until now no further characterization has been carried out of the solid solution formed with  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ , because a pure phase  $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$  has not been resolved, but we think that the approximate limits are close to 10% of  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Nevertheless, the new phase found in the binary system is a solid solution which exists over the composition range:  $1.2 \geq x \geq 1.4$ .

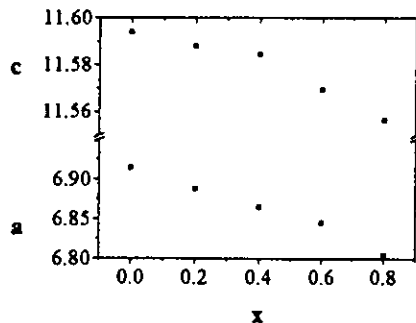


FIGURE 2  
The cell parameters for the  
 $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$  solid solution.

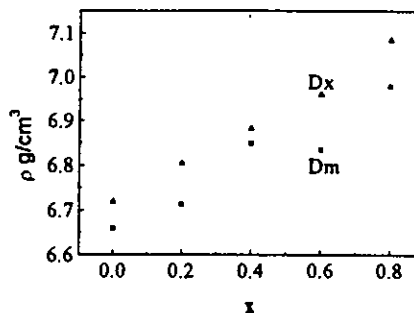


FIGURE 3  
Density data for the  
 $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$  solid solution.

Powder pattern of the new phase solid solutions are quite similar to that  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  powder pattern, and structure similarities between the new phase solid solutions and  $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$  are suspected. We found that with increasing  $\text{Eu}^{3+}$  content, continuous changes occur, according to our measurements with x-ray powder patterns. This can be seen as depicted in figure 4 for a selection of compositions. Density of three specimens of the new phase also measured. The results obtained are given in figure 5. In this figure the calculated values of density ( $\rho$ ) were obtained using the same solid solution mechanism showed in (1). The reasonable agreement between experimental and calculate magnitudes of density confirms that the new phase is formed with the same solid solution mechanism proposed before in which  $\text{La}^{3+}$  ion is substituted by  $\text{Eu}^{3+}$  ion. All experimental density values reported are generally 1 to 3% less than the theoretical values calculated. This is a common effect in the measurement of the densities of powders using liquid displacement and is attributed to the difficulty in removing residual trapped air on the surface of the particles. Thus there appears to be a fairly constant difference of 1 to 3% in all the density values reported here. The important result, however, is that the experimental data approximately parallel the theoretical lines, indicating the correctness of the proposed solid solution mechanism.

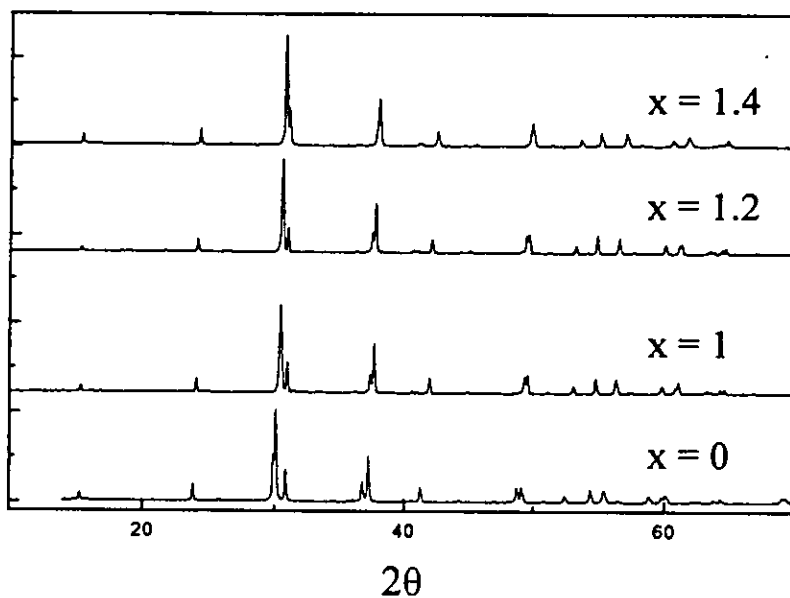


FIGURA 4  
X-ray powder diffraction pattern of some specimens of the new phase solid solution.

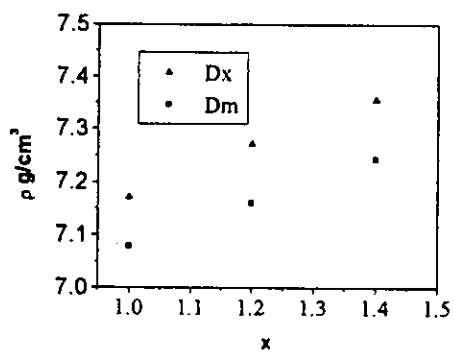


FIGURE 5  
Density data for the some specimens of the new phase solid solution.

Lastly, in Table I are shown the lattice parameters and the indexing of the x-ray powder pattern for a specimen of the new phase:  $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{BaZnO}_5$

Table 1.- Powder diffraction data for  $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{BaZnO}_5$ 

Rad  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )      Graphite monochromator  
 Sys Tetragonal       $a = 6.7324$        $c = 11.5281 \text{ \AA}$   
 $Z = 4$        $D_x = 7.355 \text{ g cm}^{-3}$        $D_m = 7.2419 \text{ g cm}^{-3}$

h	k	l	$2\theta$ (obs.)	$2\theta$ (calc.)	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I <sub>0</sub>
0	0	2	15.340	15.359	5.7712	5.7642	7
1	1	2	24.219	24.228	3.6719	3.6704	14
2	0	0	26.468	26.456	3.3648	3.3662	1
2	0	2	30.702	30.733	2.9097	2.9068	100
0	0	4	31.002	31.004	2.8822	2.8820	35
1	1	4	36.401	36.412	2.4661	2.4654	1
2	2	0	37.756	37.763	2.3807	2.3802	19
2	1	3	37.923	37.933	2.3706	2.3699	43
2	2	2	40.995	40.989	2.1998	2.2000	3
2	0	4	41.204	41.200	2.1891	2.1892	2
3	1	0	42.426	42.423	2.1288	2.1289	14
2	2	4	49.616	49.633	1.8358	1.8352	16
2	1	5	49.742	49.769	1.8315	1.8305	22
1	1	6	51.229	51.230	1.7818	1.7817	2
3	1	4	53.476	53.464	1.7121	1.7124	7
2	0	6	54.991	54.982	1.6684	1.6686	14
4	1	1	56.883	56.907	1.6173	1.6167	10
4	0	2	56.960	56.949	1.6153	1.6156	13
3	3	0	58.095	58.079	1.5865	1.5868	2
3	3	2	60.478	60.460	1.5295	1.5299	6
4	1	3	61.665	61.669	1.5029	1.5028	10
4	2	2	63.857	63.854	1.4565	1.4565	2
4	0	4	64.003	64.008	1.4535	1.4534	2
2	1	7	64.436	64.433	1.4448	1.4448	2
0	0	8	64.611	64.625	1.4413	1.4410	5
3	3	4	67.298	67.302	1.3901	1.3900	1
4	1	5	70.614	70.628	1.3328	1.3325	8
4	0	6	74.963	74.950	1.2659	1.2660	2
2	2	8	77.346	77.344	1.2327	1.2327	2
3	3	6	78.056	78.036	1.2233	1.2235	3
3	1	8	80.409	80.402	1.1933	1.1933	2
5	2	3	80.764	80.771	1.1889	1.1888	2
2	1	9	81.609	81.614	1.1787	1.1786	1
4	1	7	83.272	83.258	1.1594	1.1595	2
6	0	0	86.698	86.705	1.1221	1.1220	2
1	1	10	86.859	86.863	1.1205	1.1204	2
2	0	10	89.868	89.864	1.0906	1.0906	2
5	3	4	91.892	91.892	1.0718	1.0717	2
6	2	2	94.753	94.759	1.0468	1.0467	4
6	0	4	94.894	94.898	1.0457	1.0456	5
4	2	8	95.466	95.456	1.0409	1.0409	2
3	1	10	98.901	98.901	1.0137	1.0137	1
4	1	9	99.697	99.691	1.0078	1.0078	1
5	3	6	102.217	102.216	0.9897	0.9896	1



#### 4. CONCLUSIONS

As a summary of result of this work, we can conclude that for the binary system  $\text{La}_2\text{BaZnO}_6$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_6$  we found two solid solutions, synthesized by conventional solid state chemistry. The solid solution with formula  $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_6$  was characterized by x-ray powder diffraction and density measurements. The new phase, which was indexed on a tetragonal unit cell with  $a = 6.7324$  and  $c = 11.5281$  Å parameters, was determined that exists over a range of compositions from  $1 \leq x \leq 1.4$  and it may be written as the same proposed formula for solid solution  $\text{La}_2\text{BaZnO}_6$  with  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### ACKNOWLEDGEMENT

We thank for the financial support for this work, extended by University of Mexico (DGAPA) with the grant: PAPIIT No. IN105895.

#### REFERENCES

- 1) R. SAEZ-PUCHE, *J. Solid State chem.* **93**, (1991), 461-468.
- 2) E. GARCÍA-MATRES, *et al*, *J. Solid State Chem.* **103**, (1993), 322-333.
- 3) R. SAEZ-PUCHE, *et al*, *Vibrational Spectroscopy*, **3**, (1992), 291-298
- 4) J.K. BURDETT and J.F. MITCHELL, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, (1990), 6571-6579.
- 5) C. MICHEL AN B. RAVEAU, *J. Solid State chem.* **49**, (1983), 150-156.
- 6) WIN-METRIC Ver. 1.3 Sigma-C GmbH 1991-93, Siemens Analytical X-Ray Systems