

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Propiedades Luminiscentes de las Soluciones Sólidas
 $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ con $0 \geq x \leq 1.4$ y $1.7 \geq x \geq 2$**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico: José Apuleyo Hernández Pérez



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: Ma. Elena Villafuerte Castrejón

AÑO: 2006



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.

Capítulo	Tema	Página
Capítulo 1.	Introducción	01
	1.1 Objetivos	02
	1.2 Introducción	
	1.2.1 Bibliografía	08
Capítulo 2.	Fundamentos teóricos	09
	2.1 rayos-X	10
	2.1.1 Ley de Bragg	
	2.1.2 Difracción de rayos-X por el método de polvos	11
	2.1.3 Aplicaciones del método de polvos	15
	2.1.3.1 Identificación de materiales	
	2.1.3.2 Análisis cuantitativo de mezclas	
	2.1.3.3 Determinación precisa de parámetros de celda	
	2.1.3.4 Otras aplicaciones	
	2.1.3.5 Determinación de estructuras	17
	2.1.4 Bibliografía	
	2.2 Método de Rietveld	18
	2.2.1 Breve reseña histórica	
	2.2.2 Deconvolución del patrón de difracción de rayos-X para el refinamiento de estructuras cristalinas de polvos.	20
	2.2.3 Características particulares de los datos provenientes de polvos	21
	2.2.4 Descripción del método de Rietveld	22
	2.2.4.1 Factor de escala	23
	2.2.4.2 Factor de multiplicidad	
	2.2.4.3 Productos de factores de Lorente y polarización	
	2.2.4.4 Factor de estructura	24
	2.2.4.5 Función de contorno de las reflexiones	25
	2.3.4.5.1 Anchura de reflexiones	27
	2.2.4.6 Función de orientación preferencial	
	2.2.4.7 Factor de transmisión	29
	2.2.4.8 Fondo	
	2.2.4.9 Factores de confiabilidad	30
	2.2.5 Bibliografía	32
	2.3 Propiedades Ópticas	33
	2.3.1 Absorbancia, reflectividad y transmitancia	
	2.3.2 Tiempos de decaimiento asociados con procesos de luminiscencia	
	2.3.3 Algunos aspectos electrónicos de los fósforos.	
	2.3.4 Historia de los lantánidos	44
	2.3.5 Los estados derivados de las configuraciones electrónicas	45
	2.3.6 Hamiltoniano para un electrón $4f$.	47
	2.3.7 Niveles y estados electrónicos en las tierras raras	48
	2.3.8 Posición espectral de bandas de absorción y emisión	51
	2.3.9 El ión Eu^{3+} (4F^6)	

2.3.10 Concentración crítica	54
2.3.11 Aplicaciones de los materiales luminiscentes	
2.3.12 Aplicaciones del ión Eu^{3+}	55
2.3.13 Bibliografía	56
Capítulo 3. Desarrollo Experimental	57
3.1 Síntesis de los compuestos en el sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$	
3.2 Caracterización de los compuestos en el sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$	58
3.2.1 Difracción de rayos-X	
3.2.2 Determinación de densidades	63
3.2.3 Bibliografía	64
3.3 Refinamiento de Estructuras por el Método de Rietveld	65
3.3.1 Breve descripción sobre “La.PCR”	68
3.3.2 Estrategia de refinamiento	69
3.4 Técnicas de caracterización espectroscópica	71
3.4.1 Espectrofluorimetría	
3.4.2 Vidas medias de los estados excitados	74
3.4.3 Bibliografía	76
Capítulo 4. Resultados	78
4.1 Caracterización por difracción de rayos-X por el método de polvos y medidas de densidad	
4.2 Estructura Cristalina $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$	84
4.2.1 $x = 0$	
4.2.2 $x = 0.2$	
4.2.3 $x = 0.4$	86
4.2.4 $x = 0.6$	
4.2.5 $x = 0.8$	87
4.2.5 $x = 1.0$	
4.2.6 $x = 1.2$	88
4.2.7 $x = 1.4$	
4.3 Estructura Cristalina $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	89
4.3.1 $y = 0$	
4.3.2 $y = 0.2$	90
4.3.3 $y = 0.3$	91
4.4 Celda $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$	92
4.4.1 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación metálico Zn-O_4 en $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$	
4.4.2 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación BaO_{12}	93
4.4.3 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación RE-O_8	

4.5 Celda $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	
4.5.1 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación metálico Zn-O ₅ en $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	
4.5.2 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación Ba-O ₁₁	94
4.5.3 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación RE-O ₇	
4.6 Descripción estructural del sistema tetragonal $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$	95
4.7 Descripción estructural del sistema ortorrómbico $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	96
4.8 Espectroscopia	97
4.9 Propiedades ópticas de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$	100
4.10 Propiedades ópticas de la serie $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	101
4.11 Tiempos de vida media	102
4.11.1 Comparación de las soluciones sólidas $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ y $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	109
4.11.2 Análisis de la serie $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$	
4.11.3 Análisis de la serie $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$	111
 Capítulo 5. Conclusiones	 112
 Anexo I	 116
 Anexo II	 127

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 Familias estructurales para los compuestos con estequiometría $RE_2^{3+}BaM^{2+}O_5$.
- Figura 2 Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X.
- Figura 3 Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un monocristal.
- Figura 4 Arreglo esquemático de celdas cristalinas en un policristal compuesto de varias fases.
- Figura 5 Arreglo esquemático de celdas cristalinas en diferentes orientaciones en un policristal.
- Figura 6 Esquema de partículas compuestas de varios (mono)cristales.
- Figura 7 Cono de dispersión de rayos-X por una muestra de polvos.
- Figura 8 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X de polvos.
- Figura 9 Dispersión atómica debida a un haz de rayos-X y un haz de neutrones.
- Figura 10 Forma de las reflexiones.
- Figura 11 Ángulo entre los planos hkl y el plano de la orientación preferencial.
- Figura 12 Distribución gaussiana de la orientación preferencial.
- Figura 13 Representación gráfica del polinomio con n-parámetros de fondo.
- Figura 14 Interacción y efectos de la radiación electromagnética con la materia.
- Figura 15 Espectro electromagnético.
- Figura 16 Principales transiciones radiativas y no radiativas.
- Figura 17 Modelo de bandas para el fenómeno de luminiscencia.
- Figura 18 Modelo de coordenada configuracional para la luminiscencia.
- Figura 19 Modelo configuracional coordinado con 2 parábolas u y v .
- Figura 20 Configuración electrónica para un nivel $4f$.
- Figura 21 Energía relativa de la capa electrónica de los lantánidos.
- Figura 22 Diagrama de Dieke.
- Figura 23 Transiciones del $Eu^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ en ZrF_7
- Figura 24 Representación esquemática de las estructuras cristalinas de $NaLuO_2$ y $NaGdO_2$.
- Figura 25 Comparación de la distribución de energía espectral de $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S-Ag$ y Gd_2O_3-Eu .
- Figura 26 Difractómetro Brucker D8.
- Figura 27 Portamuestras de vidrio
- Figura 28 Patrón de difracción de rayos-X por el método de polvos de La_2BaZnO_5 .
- Figura 29 Patrón de difracción de rayos-X por el método de polvos de Eu_2BaZnO_5 .
- Figura 30 Ejemplo de espectros de emisión de fluorescencia.
- Figura 31 Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro.
- Figura 32 Espectro de emisión de $LaEuBaZnO_5$ en el que se observan las transiciones típicas del Eu^{3+}
- Figura 33 Diagrama esquemático para la medición de vida media.
- Figura 34 Esquema descriptivo de formación de las soluciones sólidas en el sistema $La_2BaZnO_5-Eu_2BaZnO_5$.
- Figura 35 Patrones de difracción de las soluciones sólidas La_2BaZnO_5 .
- Figura 36 Patrones de difracción de las soluciones sólidas Eu_2BaZnO_5 .
- Figura 37 Parámetros de celda a y c para $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$.
- Figura 38 Parámetros de celda a , b y c para $Eu_{2-y}La_yBaZnO_5$.
- Figura 39 Densidades calculadas y experimentales de la solución sólida $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$.
- Figura 40 Densidades calculadas y experimentales de la solución sólida $Eu_{2-y}La_yBaZnO_5$.
- Figura 41 Celda $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$.
- Figura 42 Poliedro de coordinación del metal de transición ZnO_4 .
- Figura 43 Poliedro de coordinación para BaO_{10} .
- Figura 44 Poliedro de coordinación para $RE-O_8$.
- Figura 45 Celda $Eu_{2-y}La_yBaZnO_5$.

- Figura 46 Poliedro de coordinación del metal de transición ZnO_5 .
- Figura 47 Poliedro de coordinación para BaO_{11} .
- Figura 48 Poliedro de coordinación para RE- O_7 .
- Figura 49 Espectros de excitación de la serie de solución sólida $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$.
- Figura 50 Espectros de excitación de la serie de solución sólida $Eu_{2-y}La_yBaZnO_5$.
- Figura 51 Espectros de emisión de la serie de solución sólida $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$.
- Figura 52 Espectros de emisión de la serie de solución sólida $Eu_{2-y}La_yBaZnO_5$.
- Figura 53 Espectro comparativo de emisión entre las dos series de soluciones sólidas obtenidas.
- Figura 54 Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto Eu_2BaZnO_5 .
- Figura 54a Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $Eu_{1.8}La_{0.2}BaZnO_5$.
- Figura 54b Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $La_{0.6}Eu_{1.4}BaZnO_5$.
- Figura 54c Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $LaEuBaZnO_5$.
- Figura 54d Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $La_{1.4}Eu_{0.6}BaZnO_5$.
- Figura 55. Razón de concentración P entre las intensidades $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ en la solución sólida $La_{2-x}Eu_xBaZnO_5$

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1 Ángulos y reflexiones para una celda cúbica simple con parámetro $a = 5\text{Å}$.
- Tabla 2 Parámetros de celda de dos compuestos isomorfos.
- Tabla 3 Energía de transferencia a un sólido por un fotón.
- Tabla 4 Tipos de luminiscencia.
- Tabla 5 Cronograma de descubrimiento y caracterización de los lantánidos.
- Tabla 6 Composición de los compuestos obtenidos.
- Tabla 7 JCPDS para $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 8 ICSD para $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 9 Fichero PCR para $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 10 Parámetros de celda para la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 11 Parámetros de celda para la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 12 Densidades teóricas y calculadas para la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 13 Densidades teóricas y calculadas para la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 14 Datos cristalográficos para $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 15 Parámetros de celda para la fase tetragonal en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 16 Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en $I4/mcm$ con $x = 0$
- Tabla 16a $x = 0.2$
 - Tabla 16b $x = 0.4$
 - Tabla 16c $x = 0.6$
 - Tabla 16d $x = 0.8$
 - Tabla 16e $x = 1.0$
 - Tabla 16f $x = 1.2$
 - Tabla 16g $x = 1.4$
- Tabla 17 Datos cristalográficos para $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 18 Parámetros de celda de la fase ortorrómbica $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ obtenidos del refinamiento por el método de Rietveld.
- Tabla 19 Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ con $y = 0$.
- Tabla 19a con $y = 0.2$
 - Tabla 19b con $y = 0.3$
- Tabla 20 Distancias atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ con $x = 0$.
- Tabla 20a $x = 0.2$
 - Tabla 20b $x = 0.4$
 - Tabla 20c $x = 0.6$
 - Tabla 20d $x = 0.8$
 - Tabla 20e $x = 1.0$
 - Tabla 20f $x = 1.2$
 - Tabla 20g $x = 1.4$
- Tabla 21 Distancias atómicas para $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ con $y = 0$.
- Tabla 21a $y = 0.2$
 - Tabla 21b $y = 0.3$
- Tabla 22 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación RE-O₈.
- Tabla 23 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación metálico Zn-O₅ en $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 24 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación Ba-O₁₁.
- Tabla 25 Distancias atómicas en el poliedro de coordinación RE-O₇ en $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$.
- Tabla 26 Valores obtenidos del ajuste para un decaimiento exponencial de 1er orden, para algunos especímenes en las soluciones sólidas obtenidas.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por ser mi segunda casa y darme profesionalmente todo lo que ahora poseo.

A mis sinodales por las minuciosas revisiones y valiosas aportaciones para el mejoramiento de esta tesis.

A Leticia Baños quien forma de este trabajo gracias a sus aportaciones y dirección para el manejo y obtención de los datos de difracción de rayos-X.

A los doctores José Manuel Hernández, Héctor Murrieta Sánchez y en especial al Dr. Enrique Camarillo quien con su experiencia y apoyo, se llevó acabo el estudio de propiedades ópticas de los materiales en estudio, parte medular de esta tesis.

Al Instituto de Física de la **UNAM**, por el uso de sus instalaciones y recursos en el laboratorio de propiedades luminiscentes, para la realización de este trabajo.

Al Dr. Lauro Bucio por permitirme trabajar a su lado compartiendo sus conocimientos, experiencia y profesionalismo durante la realización del estudio cristalográfico, parte de este trabajo de tesis.

Al Dr. Federico González por el apoyo, aportaciones y consejos otorgados para la realización de la tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme el apoyo como alumno asociado y así hacer posible la realización de este trabajo al utilizar la infraestructura con la que cuenta.

A la Dra. Ma. Elena Villafuerte por darme la oportunidad de adquirir la experiencia para poder realizar este trabajo de tesis en el “Laboratorio de Química de Materiales Cerámicos”, el cual se encuentra bajo su dirección.

Finalmente al **Posgrado en Ciencias Químicas** por creer en mí nuevamente, brindarme el apoyo y la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente.

En memoria de mis padres.

Por el ejemplo, El orgullo, Esa admiración y el Gran
Amor que siento de ser un pequeño pedazo de su ser.

© A P I T U L O

1

OBJETIVOS:

El objetivo de este trabajo es hacer un estudio cristaloquímico de las soluciones sólidas obtenidas en el sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$

El estudio comprenderá: medir el límite de solubilidad de ambas soluciones sólidas, caracterizarlas por difracción de rayos-X por el método de polvos y por medidas de densidad.

Comparar los cambios estructurales ocurridos en ambas soluciones sólidas.

Medir las propiedades ópticas de los compuestos obtenidos

1.1. INTRODUCCIÓN

Los fenómenos luminosos son aquellos que emiten luz sin desprender calor, o que lo hacen sin una causa aparente, han despertado un gran interés desde tiempos inmemorables, pues desde entonces, ya se conocían algunas sustancias ó animales que resplandecían en las sombras por lo que despertaban curiosidad y supersticiones. Las primeras referencias escritas a las luciérnagas y gusapos aparecen en las crónicas chinas Shih Ching (Libro de las Odas) en el periodo de 1500 a 1000 a.C.

Aristóteles (384-322 a.C.) en Grecia, observó la luz emitida por los peces en descomposición, y lo registró en De Coloribus: "...algunas cosas no arden por su naturaleza, ni tienen fuego de ningún tipo, aún así, parecen producir luz".

En 1852, Stokes acuñó el nombre de fluorescencia derivado de fluor-spar (espatos en inglés), al igual que la palabra opalescencia que se derivó del nombre de un mineral.

La luminiscencia de los sólidos fue reportada por primera vez en 1603 por Vincenzo Cascariolo de Bolonia, quien calentó polvos de barita natural (sulfato de bario) con carbón y encontró que la mezcla resultante brillaba en la noche. Él observó que la piedra aparentemente se "cargaba" de luz solar durante el día y brillaba durante horas en la oscuridad, por ello la llamó lapis solares (piedra del sol).

A partir de Cascariolo se designó como fosforescentes (de la palabra griega fósforo "dador de luz") a las sustancias que presentaban la propiedad de brillar durante largo tiempo después de excitadas.

El término luminiscencia fue introducido en 1888 por el químico alemán Eilhard Wiedemann para abarcar los dos fenómenos, la fluorescencia y la fosforescencia. Y definió a la fluorescencia como todos los fenómenos luminosos que no son debidos solo al aumento de la temperatura, y hoy en día la luminiscencia se entiende como el proceso por el cual un material genera radiación no térmica.

En la actualidad se conocen distintas especies minerales y óxidos cerámicos, muchos de los cuales presentan fluorescencia en estado puro, por lo que se les denomina "**autoactivados**", como por ejemplo el corindón, la fluorita, halita, y sodalita entre otros.

La mayoría de los minerales y familias de óxidos cerámicos no son fluorescentes cuando son puros, esta propiedad se atribuye a la presencia de impurezas llamadas "**activadores**". Diferentes activadores pueden conferir a un mismo mineral distintos colores y las cantidades y tipos de activadores varían de un mineral a otro.

La calcita es frecuentemente fluorescente presentando diversas tonalidades en función de los activadores presentes. El plomo y el manganeso son el origen de los colores rojos o rosas, el ión uranilo confiere colores verdes.

Los especímenes minerales procedentes de la mina Terlingua en Texas (EEUU) y los de Múzquiz, Coahuila (México), son famosos por presentar fluorescencia rosa bajo luz ultravioleta (U.V.) de onda larga y brillantes colores azules con U.V. de onda corta. Trazas de manganeso son responsables de la luminiscencia en colores amarillo-verdosos de la willemita⁰¹.

En la actualidad, los materiales luminiscentes tienen una amplia gama de aplicaciones, tales como: lámparas de iluminación, despliegues visuales planos, microscopios electrónicos, osciloscopios, monitores, pantallas de televisión, etc. La emisión de colores de un televisor se debe a la activación de ciertos materiales especiales que cubren la pared interna de la pantalla o monitor. Para generar la amplia variedad de colores que se detectan en un televisor son necesarios tres colores base: rojo, verde y azul.

Los materiales luminiscentes actuales son generalmente óxidos metálicos [Y_2O_3 , $YAlGe$ (YAG), Y_2SiO_5] combinados con tierras raras como: Eu, Tb, Ce, Gd, Er. Hoy sobre todo se utilizan en monitores de pantalla plana (Flat Panel Displays) que se requieren para una computadora portátil (el uso de pantallas planas ofrece grandes ventajas tales como el consumo reducido de energía, menor volumen y facilidad de transporte)⁰².

Los dispositivos que utilizan materiales luminiscentes activados con tierras raras, tales como las pantallas de plasma (PD's) o los diodos emisores de luz (LED's) de películas delgadas electro-luminiscentes (TFEL), han alcanzado gran madurez científica y tecnológica, de tal manera que se encuentran fácilmente en el mercado. Sin embargo, la investigación científica continúa mejorando la eficiencia de los materiales con propiedades luminiscentes específicas y proponiendo otras aplicaciones tecnológicas. Una idea reciente por ejemplo, es la de producir los dispositivos de estado sólido que emitan luz blanca para su uso en alumbrado público y residencial. El diseño requiere de un

LED con un material luminiscente. La principal ventaja de este nuevo concepto es la disminución del consumo de energía eléctrica. Por ejemplo, si se sustituyen las fuentes de luz convencionales se podría reducir hasta un 50% de la energía eléctrica mundial. Esto además tendría un efecto considerable en la disminución de la contaminación ambiental, sobre todo con las cantidades masivas de CO₂ que se producen cada año en las plantas eléctricas.

El campo de los materiales luminiscentes, es muy activo ya que implica la investigación básica y aplicada para mejorar y desarrollar dispositivos optoelectrónicos basados en su funcionamiento, como los tubos de rayos catódicos, radares, televisores, así como, en una gran variedad de lámparas electroluminiscentes y los LED's, entre otros.

El conocimiento adquirido en la preparación y estudio de estos materiales conducirá a entender mejor sus propiedades y permitirá el diseño de nuevos y mejores materiales luminiscentes. Así mismo, el conocimiento generado enriquecerá los conceptos físicos involucrados en esta área.

Como se ha señalado anteriormente, existe un sin número de materiales que dependiendo de la clase de excitación que produce la luminiscencia se les asignan diferentes nombres:

Quimioluminiscente: Causada por reacciones químicas.

Bioluminiscente: debida a reacciones químicas, pero la emisión de luz la producen organismos vivos.

Roetgenluminiscente. Luminiscencia producida por rayos-X de altas energías al bombardear ciertos materiales.

Triboluminiscente: Luminiscencia que resulta del rompimiento, frotado o desintegración de ciertos materiales.

Catodoluminiscente: Es conocida también como electroluminiscencia y es debida a la excitación por electrones.

Ánodoluminiscente e ionoluminiscente: Corresponden a la luminiscencia en ánodos debida a la acción de iones positivos sobre la substancia.

Radioluminiscente: Es aquella producida por la acción de los materiales radiactivos.

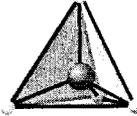
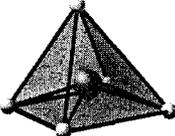
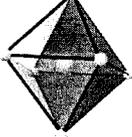
Sonoluminiscente: Se ha observado en algunos líquidos orgánicos, es la luminiscencia producida por ondas sonoras de ultra altas frecuencias ó ultrasonidos.

Fotoluminiscente: Es la creada cuando ciertos materiales son irradiados por luz visible o por luz ultravioleta.

De éstos últimos, recientemente ha existido un gran interés por estudiar óxidos que contengan tierras raras; entre ellos, los óxidos de tipo perovskita, como los óxidos de la familia $RE_2^{3+}BaM^{2+}O_5$, que son estudiados por que presentan propiedades fisicoquímicas muy interesantes.

Constituyen una gran familia de compuestos para los que se han descrito cuatro tipos estructurales bien diferenciados, a pesar de tener una idéntica estequiometría, la cual se describe de acuerdo con la coordinación de los oxígenos alrededor del metal de transición M^{2+} (*nd*), pero además, depende también de los cationes de tierra rara RE^{3+} presentes en la red. Las posibles coordinaciones (C), son del tipo plano cuadrado (P), tetraédrico (T) (coordinación 4, p.e., C4P ó C4T), pirámide cuadrada (C5) y octaédrica (C6)⁰³.

Figura 1. Familias estructurales para los compuestos con estequiometría $RE_2^{3+}BaM^{2+}O_5$

Poliedro de coordinación de M^{2+}	Metal de Transición (M^{2+})	Tierra Rara (RE^{3+})
 Plano Cuadrado	Cu Pd Pt	La y Nd La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd y Tb Nd, Sm, Eu y Gd
 Tetraédrica	Zn	La y Nd
 Pirámide Base Cuadrada	Co Ni Cu Zn	Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb y Lu Tm, Yb y Lu Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb y Lu Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er y Tm
 Octaedro	Co Ni	Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er y Tm Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er y Tm

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

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

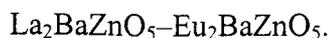
La tercera estructura (ortorrómbica) con grupo espacial $Pnma$, $Z=4$, presenta unidades aisladas cuya coordinación para M es de pirámide de base cuadrada (C5), representada por Sm_2BaCuO_5 . Este tipo de estructura puede ser descrita para $M= Cu, Ni$ ó Co con diferentes tierras raras.

El cuarto y último tipo estructural (ortorrómbica) es representado por Nd_2BaNiO_5 perteneciente al 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.

En este trabajo, se presenta el estudio realizado de los compuestos donde $M = Zn$ y $RE = La^{3+}$ y Eu^{3+} , las especies resultantes formaron dos soluciones sólidas que presentan tipos estructurales diferentes para cada una de ellas⁰⁴; cabe mencionar, que este sistema fue elegido como tema, debido a que en la literatura casi no existen estudios de la síntesis, caracterización estructural ó de las propiedades que puedan presentar estas series de compuestos que como en este caso formaron soluciones sólidas

Por ahora, sólo se conoce que cuando el átomo de RE es ligero, como La, Pr ó Nd, los óxidos correspondientes cristalizan con una simetría tetragonal, cuyo grupo espacial corresponde al $I4/mcm$; este sistema se caracteriza por la presencia de grupos aislados tetraédricos del metal de transición coordinado con los oxígenos. En el caso de que la tierra rara sea Eu, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er ó Tm, los compuestos cristalizan en un sistema ortorrómbico con grupo espacial $Pnma$, y las unidades que la representan son poliedros del tipo pirámide de base cuadrada conformados por el metal y los oxígenos alrededor de él.

Además, recientemente se ha estudiado el desdoblamiento del campo cristalino para los niveles 4f para Eu^{3+} , cuando se encuentra presente en matrices cristalinas^{05,06}. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, existen muy pocos trabajos reportados de estudio de sistemas binarios en el que existan soluciones sólidas, por lo que el presente propone ampliar el conocimiento en la relación estructura-propiedades de éstos compuestos, a través de los estudios cristalográficos y de los espectros de fluorescencia observados para el ión Eu^{3+} , presente en el sistema:



El análisis estructural se realizó utilizando el método de Rietveld a partir de datos obtenidos por difracción de rayos-X por el método de polvos, encontrándose dos series de soluciones sólidas en este sistema y que pertenecen a dos tipos estructurales diferentes, tetragonal y ortorrómbico; además, son descritas tanto por los sitios como por el tipo de poliedro de coordinación de RE. La solución sólida que pertenece al sistema tetragonal presenta un intervalo de composiciones amplio, un solo sitio cristalográfico para RE, el cual se encuentra octacoordinado, en tanto que para el que pertenece al sistema ortorrómbico, posee dos sitios cristalográficos para RE, el cual se encuentra heptacoordinado y el intervalo correspondiente de composiciones es pequeño.

También se midieron y analizaron los espectros de emisión y excitación de fluorescencia de Eu^{3+} para ambas soluciones sólidas, observándose un gran número de líneas atribuidas a las transiciones características para el ión Eu^{3+} , que reflejan claramente la diferencia que poseen los diferentes ambientes en cada una de las redes en el que se encuentra alojado el catión Eu^{3+} . Así mismo, se midió el tiempo de vida media para las transiciones más intensas en algunos de los especímenes representativos de las soluciones sólidas.

Por último, el estudio cristaloquímico y de propiedades que tienen los nuevos materiales como los presentados, es de gran importancia para el desarrollo cognoscitivo y aún más, para el desarrollo tecnológico como el que se ha observado en las últimas décadas, pues gracias a los materiales luminiscentes, hoy tenemos computadoras portátiles que poseen pantallas a color de millones de colores, alta resolución de imágenes, pantallas de televisión más ligeras y de menor requerimiento de consumo eléctrico, pantallas a color en los celulares y un sin número de aplicaciones más, en el que se involucran las transiciones electrónicas que poseen este tipo de materiales.

1.2. Bibliografía

-
- ⁰¹ Bruno Henríquez. La luz sin llamas: breve historia de la luminiscencia, <http://www.hemerodigital.unam.mx/ANUIES>
- ⁰² Hirata Flores G. Materiales Luminiscentes y sus aplicaciones optoelectrónicas. Boletín Informativo de la Coordinación Científica, Ciudad Universitaria. Año II, **16**, (2002), p12
- ⁰³ Sáez-Puche, R. and Hernández-Velazco.: Structural Relationships and Magnetic Behavior in R_2BaMO_3 Oxides (R=Rare Earth; M = Co, Ni and Cu). *J. Adv. Mater. Res.* **1-2** (1994) p65-82
- ⁰⁴ A. Hernández-Pérez, M.E. Villafuerte-Castrejón. Solid Solutions and New Phase in the System La_2BaZnO_5 - Eu_2BaZnO_5 , 9th Cimtec-World Ceramics Congress: Getting into the 2000's. Part A, (1999), p85-89
- ⁰⁵ L. Arizmendi, J.M. Cabrera. Optical absorption, excitation, and emission spectra of Eu^{3+} in $LiNbO_3$. *Phys. Rev. B.* **31**, (1985) p7138
- ⁰⁶ O.L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Millic-Tang and M. Taibi. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the 7F_1 manifold of the Eu^{3+} ions in oxides *J. Alloys Compounds* **228**, (1995) p41

Θ Α Π Ι Τ Υ Λ Ο

2

2.1 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 polvos⁰⁷.

2.1.1 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 sucesivos⁰⁸.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la **Fig. 2**, dos haces de rayos-X, 1 y 2 son difractados 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, θ , están relacionados con la distancia xy por⁰⁹:

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

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

De esta manera

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

Pero

$$xyz = n\lambda$$

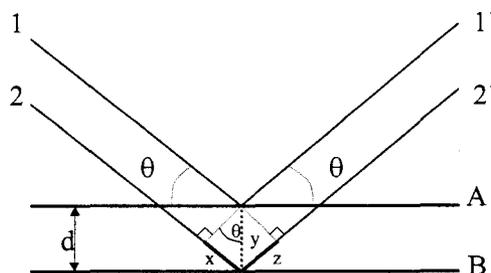


Figura 2. Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X

Por lo tanto

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

Ley de Bragg.

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

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

2.1.2. 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. 3**. Por otra parte, los cristales componentes de un policristal difieren entre sí en cuanto a la orientación de sus celdas se refiere **Fig. 4**. Además de que cada uno de los cristales constituyentes pueden pertenecer a una o varias fases que se diferencian entre ellas en su composición química y/o estructura cristalina interna, **Fig. 5**.

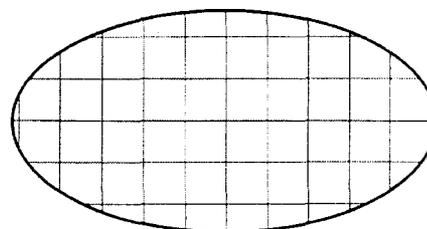


Figura 3.
Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un monocristal

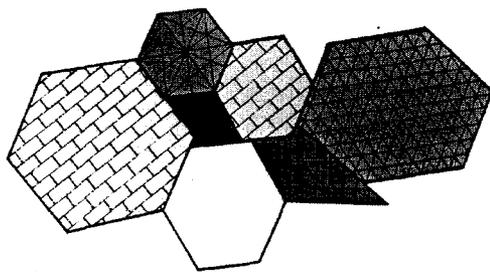


Figura 4. Arreglo esquemático de celdas cristalinas en un policristal compuesto de varias fases

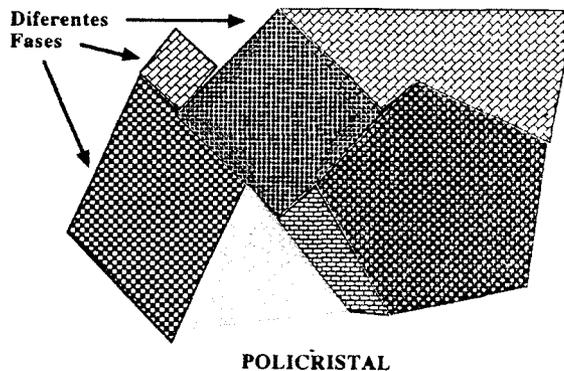


Figura 5. Arreglo esquemático de celdas cristalinas en diferentes orientaciones en un policristal

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 cristales⁷. Fig. 6

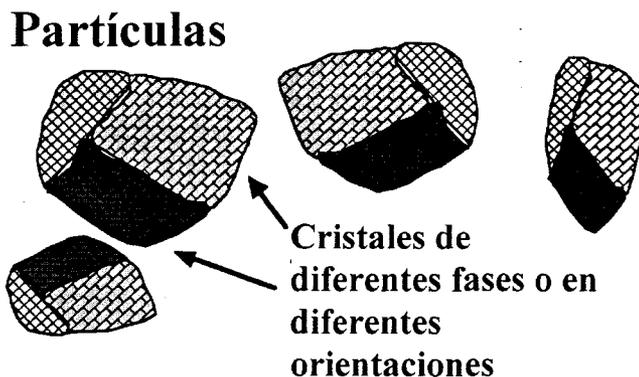


Figura 6. Esquema de partículas compuestas de varios (mono)cristales

Una muestra en polvo (policristales) analizada por rayos-X deberá igualmente contener un número grande de cristales orientados al azar. Cada conjunto de planos hkl difractará a un ángulo 2θ , 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. 7, 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 **Tabla 1**

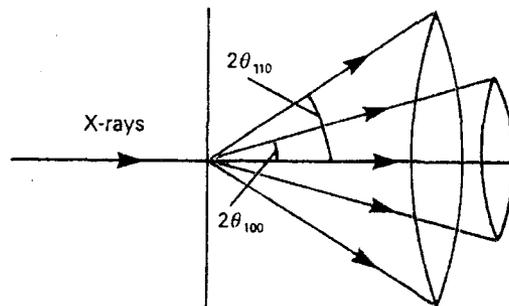


Figura 7. Cono de dispersión de rayos-X por una muestra de polvos.

Tabla 1. Ángulos y reflexiones de difracción para una celda cúbica simple con parámetro $a = 5 \text{ \AA}$.

hkl	$d(\text{Å})$	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.

El método del difractómetro en el cual un contador se utiliza para medir la intensidad de rayos-X difractados en función del ángulo Fig. 8, es uno de los más prácticos ya que nos proporciona información tanto del ángulo (2θ) como de la intensidad de cada reflexión.

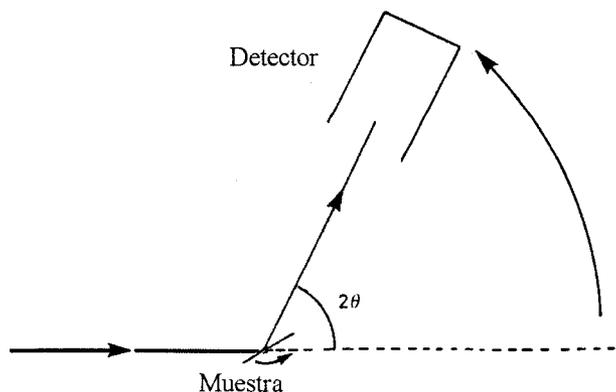


Figura 8. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X de polvos.

Debido a la física geométrica del goniómetro del equipo de difracción de rayos-X (dispositivo que mide el ángulo de difracción) se obtienen valores de 2θ directamente, por lo tanto los valores de (h, k, l) pueden calcularse de fórmulas especialmente desarrolladas para cada sistema cristalino:

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

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

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.

a , b y c son los parámetros de la celda y

α , β y γ , son los ángulos entre los vectores unitarios que la componen.

Los volúmenes de la celda unidad están dados por:

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

Tetragonal: $V= a^2c$ Monoclínica: $V=abc \text{ sen}\beta$

Ortorrómbica: $V=abc$

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

2.2. APLICACIONES DEL MÉTODO DE POLVOS

2.2.1. 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.

2.2.2. 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.

2.2.3. 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, en la Tabla 2. podemos ver un ejemplo en la **Tabla 2**:

Tabla 2. Parámetros de celda para compuestos isomorfos.

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

2.2.4. OTAS APLICACIONES

También es útil para determinar el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad de materiales de rápida solidificación.

2.2.5. DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS.

Esta opción, consiste en el uso de datos de la difracción de rayos-X por materiales policristalinos (polvos), donde a partir del difractograma obtenido experimentalmente, las intensidades integradas se deberán obtener por deconvolución a través de la técnica común de mínimos cuadrados ó mediante un procedimiento de ajuste del patrón completo; por ejemplo, el utilizado en el método de Rietveld.

2.1.4. Bibliografía

-
- ⁰⁷ Gerardo Cabañas, Rubén A. Toscano, *Cristalografía de Policristales por Difracción de rayos-X*, SMCr, Nov. 1997
- ⁰⁸ M.D. Jeiker, S. L. Zevin, *Rentgenovskaia Difraktometria*. Izd. Fis-Mat., Moskva, 1963
- ⁰⁹ Anthony R. West. *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons Ltd, 1984.

2.2.1. BREVE RESEÑA HISTÓRICA.

En la segunda mitad de los años 60's, Hugo Rietveld desarrolló su famoso método de refinamiento de estructuras, el cual tiene gran importancia, pues en esa época las técnicas de difracción de rayos-X policristalinas se consideraban incomparablemente inferiores a las de monocristales, sobre todo si el problema a resolver era la determinación de una estructura cristalina hasta el grado de encontrar las posiciones atómicas en la celda elemental.

En ese tiempo existía una gran desventaja con el método policristalino, ya que en él, se superponen los picos de difracción que corresponden a diferentes familias de planos, cuyas distancias interplanares son aproximadamente semejantes ó iguales.

Para ese momento los análisis estructurales anteriores a Rietveld, tomaban como magnitudes centrales la medición de las intensidades integradas de los máximos de difracción (reflexiones). Dada la proporcionalidad que existe entre esta intensidad integral y el módulo al cuadrado del factor de estructura, el problema del análisis estructural consistía en hallar las posiciones atómicas a partir de la colección de $|F_{hkl}|^2$. El hecho de que no se mida el número complejo F , sino su módulo, produjo importantes complicaciones de cálculo, que se manifiestan en el problema de la fase.

Los primeros refinamientos estructurales, realizados en materiales de elevada simetría, se desarrollaron sin mayores dificultades mediante el empleo del método tradicional. Pero pronto fue necesario descifrar las estructuras de baja simetría en materiales de los cuales no había monocristales. La resolución del difractómetro se mejoró sensiblemente, los picos separables se resolvieron con la aparición de la computadora, los paquetes de picos se ajustaban como superposiciones de reflexiones, pero no se llegó a un refinamiento estructural satisfactorio.

Rietveld entonces introdujo su modo de pensar revolucionario. La medición cuidadosa de un patrón de difracción de polvos completo, punto a punto en un intervalo angular amplio, tomando en consideración tanto las zonas con picos, como las de puro fondo, dando lugar a una colección de intensidades causadas físicamente por un conjunto de factores físicos, susceptibles de ser cuantificados.

La proposición de Rietveld entonces consistió en resolver a la vez todas las incógnitas que permitiesen modelar satisfactoriamente el patrón de polvos completo, punto a punto, en vez de la colección de intensidades integrales obtenidas de éste. El planteamiento y la solución del problema de Rietveld implican el empleo de toda la información contenida en un patrón de difracción policristalino y conduce a la caracterización detallada de todos los factores físicos, estructurales e instrumentales que intervienen en el experimento. La estructura cristalina es uno de estos factores, el más importante¹⁰.

Hoy en día el Método de Rietveld ha proporcionado a las alternativas del método policristalino nuevas e importantes posibilidades tanto en difracción de rayos-X como de neutrones. La difracción de policristales, desde el punto de vista del método de Rietveld, conduce en la actualidad a un nivel elevado de detalle en la interpretación cuantitativa de los patrones de difracción que se obtiene en un difractómetro de polvos. Esta interpretación incluye la identificación cualitativa de las fases presentes, el análisis cuanti ó semicuantitativo de fases, la medición precisa de parámetros reticulares, la evaluación de la textura, la caracterización de imperfecciones tales como microdeformaciones y/o tamaño pequeño de cristales y el refinamiento de las posiciones y ocupaciones de las posiciones atómicas de las estructuras cristalinas relativamente complejas. El éxito de su uso está dado, por la validez del modelo inicial de partida y por la adecuada estrategia de refinamiento que se aplique.

2.2.2. DECONVOLUCIÓN DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, PARA EL REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE POLVOS.

Tradicionalmente la determinación de una estructura cristalina por medio de experimentos con difracción de rayos-X, implican tener la muestra en forma de un buen monocristal de cuando menos unas cuantas fracciones de milímetro en sus dimensiones. Los métodos que actualmente se están planteando para atacar el problema de muestras en polvo, son realmente una derivación del caso para un monocristal (el principal problema consiste en realmente obtener unos buenos valores para los módulos de los factores de estructura). Como resulta muy poco posible el obtener monocristales para llevar acabo una buena deconvolución de los datos obtenidos de la difracción de rayos-X, se ha recurrido al método de refinamiento propuesto por Rietveld, en donde se necesita de un modelo inicial para comenzar el trabajo. El modelo inicial resulta a partir de datos obtenidos por la técnica de difracción de rayos-X de monocristales principalmente, pues el método no suplanta al de monocristales; más bien, lo complementa. Para ello, es necesario contar con datos de un compuesto que sea isoestructural con el de nuestro objeto de estudio y para ello generalmente los criterios de búsqueda más comunes son:

- ◆ sistema cristalino (o red de Bravais)
- ◆ cocientes b/a ó c/a y ángulo monoclinico similares
- ◆ volumen de celda unitaria
- ◆ fórmula estequiométrica emparentada
- ◆ valores de d_{hkl} de las reflexiones más intensas
- ◆ valor de Z
- ◆ grupo espacial

Hay otros criterios pero éstos son los más típicos.

Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón de difracción calculado y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se entiende entonces que la estructura ha sido refinada cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

2.2.3. CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DE LOS DATOS PROVENIENTES DE POLVO.

Los llamados “métodos directos” hacen relativamente fácil la solución de una estructura en el caso de monocristales con hasta 100 átomos en la unidad simétrica; pero, cuando se trata datos de difracción de polvos, hay que ver cuidadosamente las consecuencias en la efectividad de los métodos directos en el momento en que hay un colapso del espacio recíproco tridimensional de los cristalitos individuales (datos de monocristal), hacia un eje unidimensional dado por 2θ (datos de polvos). Los principales efectos son:

1. Traslapamiento accidental o sistemático de las reflexiones (máximos de difracción)
2. Fondo prominente no fácil de definir con precisión
3. Orientación preferencial (debido a la no orientación al azar de los cristalitos).

Para el caso de los datos provenientes de polvo, además de que se pierden también las fases, los valores de los módulos se pierden parcialmente (es decir, hay ambigüedad por traslapamiento, por orientación preferencial, etc.)

El panorama anterior dificulta que se pueda resolver una estructura cristalina trabajando con datos de polvo. Sin embargo el problema no es imposible y con un tratamiento cuidadoso de los datos en conjunción con otro tipo de información experimental se puede llegar a una solución exitosa.

Los módulos de los factores de estructura se pueden obtener mediante la deconvolución del patrón de difracción de polvo; la eficiencia en ella depende entre otros factores de las técnicas matemáticas en que se base el programa para hacer la deconvolución. El primer trabajo sobre métodos directos lo introdujo Giacovazzo llamado "Métodos directos y datos de polvo, estado del arte y perspectivas"¹¹, haciendo referencia a los dos métodos matemáticos más utilizados para la deconvolución de difractogramas de polvo: el debido a Pawley¹², y el debido a Le Bail¹³.

2.2.4. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE RIETVELD.

La manera de modelar el patrón punto a punto a partir de una estructura es la siguiente¹⁴.

Si consideramos sólo los términos de primer orden de la serie

$$\sum_{i=1}^N w_i \left\{ y_i^{obs} - y_i^{calc}(x_1, \dots, x_M) - \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial x_1} \Delta x_1 - \dots - \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial x_M} \Delta x_M \right\} \frac{\partial y_i^{calc}}{\partial x_j} = 0$$

si $\Delta F_i = y_i^{obs} - y_i^{calc}$ y la matriz de mínimos cuadrados asociada ($A_{ij} = A_{ji}$) de $M \times M$ parámetros, podemos llegar finalmente a la expresión del conjunto de parámetros por la que el método de Rietveld lleva a cabo los cálculos para la deconvolución y de la obtención de intensidades integradas para las fases de interés:

$$\left. \begin{aligned} y_i^{calc} &= S \sum_{hkl} m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i \\ y_i^{calc} &= y_i^{calc}(x_i) \\ x_i &= x_1, x_2, \dots, x_M \end{aligned} \right\} \text{Fórmula General}$$

M parámetros de refinamiento.

De donde ahora describiremos brevemente cada uno de los términos de la ecuación:

$$y_i^{calc} = S \sum_{i=1}^N m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

2.2.4.1. ♦ S factor de escala

Las intensidades son sólo proporcionales a los cuadrados de los módulos de los factores de estructura, por lo que existe el llamado factor de escala. Estos factores son comúnmente utilizados, sólo cuando en nuestro problema de estudio encontramos diferentes fases presentes, cuando se conoce que sólo se tiene una fase, entonces el valor asignado para éste factor es de uno, cuando se está ajustando sin modelo estructural. En caso de haberlas, las otras fases tendrán un valor proporcional a la concentración con que se presenten en la muestra analizada.

$$y_i^{calc} = S \sum_{i=1}^N m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

2.2.4.2. ♦ m_{hkl} Factor de multiplicidad

Se puede definir como número de planos con diferentes índices (hkl) entre sí, y que son indistinguibles porque contribuyen a la intensidad de una misma dirección registrada en el detector.

$$y_i^{calc} = S \sum m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

2.2.4.3. ♦ LP_{hkl} producto de factores de Lorentz y polarización

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \quad (\text{rayos-X})$$

El factor de Lorentz depende de la geometría de la técnica de difracción usada, ya que toma en cuenta el movimiento de los planos cristalográficos con respecto al haz de rayos-X incidente, por lo tanto este factor de corrección será mayor en los planos cuyo ángulo de Bragg θ es pequeño debido a que los rayos-X incidentes son casi rasantes a los planos cristalográficos. La corrección será mínima para un ángulo de Bragg de $\frac{\pi}{4}$.

2.2.4.4. ♦ F_{hkl} factor de estructura

$$y_i^{calc} = S \sum m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

$$F_{hkl} = \sum_j |f_j^{occ} f_j e^{2\pi i H \cdot r_j}| f_{T_j}$$

El factor de estructura está determinado por las posiciones y los factores de dispersión de todos los átomos de la celda unitaria, la función de forma de los picos depende del espectro energético del haz incidente, de la perfección y forma de los cristalitas y de un número de parámetros instrumentales.

- f_j^{occ} factor de ocupación
- $f_j^{occ} = N_{esp}/N_{gen}$
- f_j factor (o longitud) de dispersión

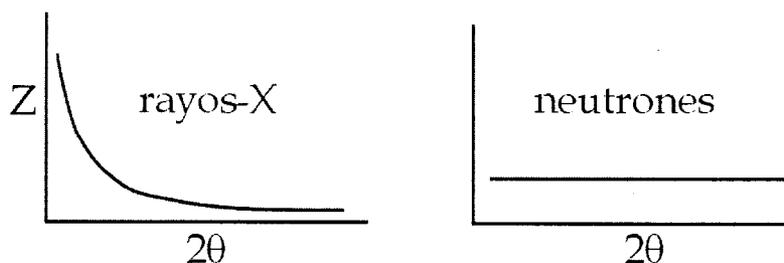


Fig. 9. Dispersión atómica debida a un haz de rayos-X y a un haz de neutrones.

La dispersión de los rayos-X, depende en gran medida de la densidad electrónica de los átomos, por lo que se observa un comportamiento como se describe en la Fig. 9, lo cual no se observa para el caso de neutrones, ya que sólo se da una interacción con el núcleo de los átomos y no con sus electrones.

Partiendo de la expresión para calcular el factor de estructura F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j |f_j^{occ} f_j e^{2\pi i H \cdot r_j}| f_{T_j}$$

- donde: $r_j = (x_j, y_j, z_j)$ coordenadas atómicas
- f_{T_j} factor de temperatura

Y haciendo algunas consideraciones de la posición para los átomos que dispersan la radiación incidente y de las vibraciones por efecto de la temperatura, finalmente la expresión queda para el factor térmico de temperatura de la fórmula general como:

$$f_{T_j} = e^{-B_j(\sin\theta/\lambda)^2}$$

- B_j coeficientes de temperatura isotrópicos

2.2.4.5. ♦ $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ función de contorno de las reflexiones

$$y_i^{calc} = S \sum m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

El análisis de los diagramas de difracción de polvos, debe de comenzar con un análisis de la forma del pico con el fin de encontrar una función apropiada que lo represente.

El patrón de difracción medido es una combinación de la verdadera dispersión de la muestra, modificada por las contribuciones instrumentales. La verdadera difracción de la muestra se mide a través de la intensidad I , que es proporcional a factor de estructura F^*F , se puede idealizar como una función delta. Sin embargo, se le debe agregar un factor que describa el efecto de la extensión de la difracción. Con este factor adicional a la intensidad se obtiene lo que propiamente es la contribución S de la substancia. Esta función se modula por un factor G que se debe a aberraciones geométricas e instrumentales, incluyendo el efecto de polarización y el factor de Lorentz. La función S también se modula por la distribución de intensidad que envía la fuente de radiación F . La influencia de los colimadores, monocromadores, etc. se incluyen en G . El espectro de difracción observado $Y(2\theta)$ es entonces

$$Y(2\theta) = G \times F \times S + \text{fondo}$$

Para precisión en el ajuste del contorno de los máximos de difracción, se debe conocer la distribución angular de $Y(2\theta)$ en torno a $2\theta_0$. Esta está contenida en el factor $G \times F$. En general, esta distribución es de forma complicada y varía fuertemente con el ángulo de dispersión 2θ . No puede determinarse o calcularse directamente. Sin embargo, las siguientes funciones son las que se han utilizado para representar la forma de las reflexiones en la mayoría de los programas de análisis **Fig. 10**, como en el caso de *FULLPROF* en el que están implementadas 8 opciones para definir la función $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$:

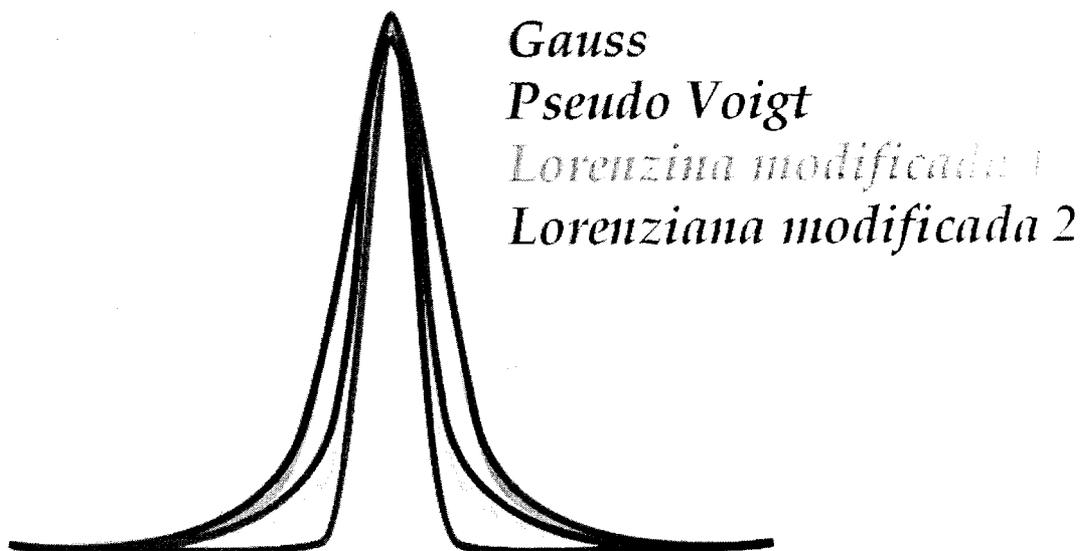


Figura 10. Forma de las reflexiones

1. Gausiana
2. Cauchy (Lorentziana)
3. Lorentziana modificada 1
4. Lorentziana modificada 2
5. Pseudo Voigt
6. Pearson VII
7. Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings, *TCHZ*
8. Función dada numéricamente

La octava opción se da al programa FULLPROF numéricamente en un archivo *.shp.

2.2.4.5.1. ANCHURA DE REFLEXIONES:

En las primeras seis funciones $FWHM$ (el ancho total del pico a la mitad de la altura) es:

Debido a la contribución instrumental

$$FWHM^2 = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w$$

Donde u, v y w son los parámetros para definir el semiancho del pico y normalmente caracterizan la función de resolución instrumental; d_{si} es la contribución gaussiana anisotrópica al microesfuerzo y depende de h, k y l . Finalmente, i_G es un parámetro de tamaño de partícula isotrópico de carácter gaussiano. Todos estos parámetros son refinables.

Debido a la contribución de la muestra

(Para el caso de la función Pseudo Voigt $TCHZ$)

En esta función hay dos contribuciones al valor de $FWHM$: una gaussiana y la otra lorenziana

$$FWHM_G^2 = (u + d_{si}^2) \tan^2 \theta + v \tan \theta + w + i_G / \cos^2 \theta$$

$$FWHM_L = X \tan \theta + Y + F_{si} / \cos \theta$$

F_{si} representa la contribución lorenziana anisotrópica para el tamaño de partícula y depende del parámetro refinable S_{iz} así como de h, k , y l .

2.2.4.6. ♦ O_{hkl} función de orientación preferencial.

$$y_i^{calc} = S \sum m_{hkl} L P_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

Ya que muchas de las muestras que se obtienen en el área de estudio de los cerámicos, principalmente están compuestos de un polvo policristalino, el cual está constituido por un conjunto enorme de pequeños monocristales. El problema de la difracción de rayos-X en ellos es muy importante.

Generalmente, como primera aproximación, se considera que todos los cristalitas del polvo están orientados al azar. Esto quiere decir que todas las orientaciones posibles que puede ofrecer un cristal dado, van a tener la misma posibilidad de presentarse ante el haz de rayos-X a la hora de hacerse el experimento. Sin embargo, se va a tener siempre un grado de orientación preferencial en los cristalitas, sobre todo en aquellos que poseen una marcada anisotropía en su hábito. En la literatura^{15,16}, se ha propuesto la siguiente expresión para la función de orientación preferencial: fórmula de Toraya

$$O_{hkl} = G_2 + (1 - G_2)e^{G_1\alpha_{hkl}^2}$$

donde:

G_1 y G_2 son parámetros que se tienen que determinar,

G_1 grado de dispersión de la distribución

G_2 fracción de muestra orientada al azar

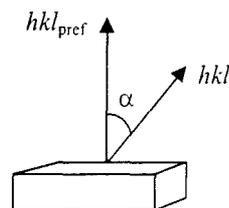


Figura 11. Ángulo entre los planos hkl y el plano de la orientación preferencial en un cristal.

La ecuación anterior es una función gaussiana con su máximo en $\alpha_{hkl} = 0$ (donde los planos con índices hkl están paralelos al plano de orientación preferencial), **Fig 11**. El parámetro G_2 mide el grado de no preferenciabilidad. Si $G_2 = 1$ no hay orientación preferencial, y si $G_2 = 0$ hay máxima orientación preferencial; G_2 puede tomar valores entre 0 y 1. El parámetro G_1 está relacionado con la amplitud o estrechez de la distribución, **Fig. 12**.

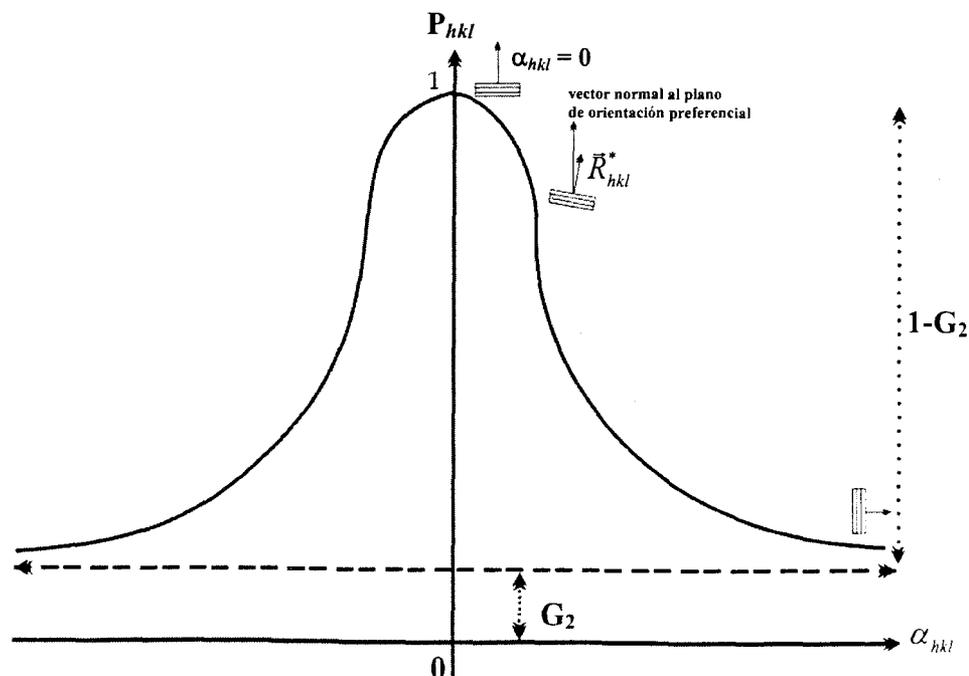


Figura 12. Función de orientación preferencial.

2.2.4.7. ♦ $T_{hkl}A_{hkl}$ factor de transmisión

$$y_i^{calc} = S \sum m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

Este parámetro es una corrección debida a la absorción.

Cuando los rayos-X penetran en un material lo hacen de manera exponencial decreciente con la profundidad de penetración, para su cálculo se utiliza la expresión siguiente:

A = función de asimetría

$$T_{hkl} = \frac{1}{\cos \theta} e^{-\frac{\mu}{\cos \theta}}$$

donde: t = grosor efectivo de la muestra

μ = coeficiente de absorción efectivo

2.2.4.8. ♦ B_i fondo

$$y_i^{calc} = S \sum m_{hkl} LP_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} T_{hkl} A_{hkl} + B_i$$

El fondo se representa frecuentemente por medio de un polinomio como a continuación se expresa:

$$B_i = B_0 + B_1 \left(\frac{2\theta}{2\theta_0} - 1 \right) + B_2 \left(\frac{2\theta}{2\theta_0} - 1 \right)^2 + B_3 \left(\frac{2\theta}{2\theta_0} - 1 \right)^3 + B_4 \left(\frac{2\theta}{2\theta_0} - 1 \right)^4 + B_5 \left(\frac{2\theta}{2\theta_0} - 1 \right)^5 + B_6 \left(\frac{2\theta}{2\theta_0} - 1 \right)^6$$

$2\theta_0$ es el origen del polinomio, $B_0, B_1, B_2, B_3, B_4, B_5$ y B_6 son los parámetros de fondo que pueden ser refinados, **Fig. 13**.

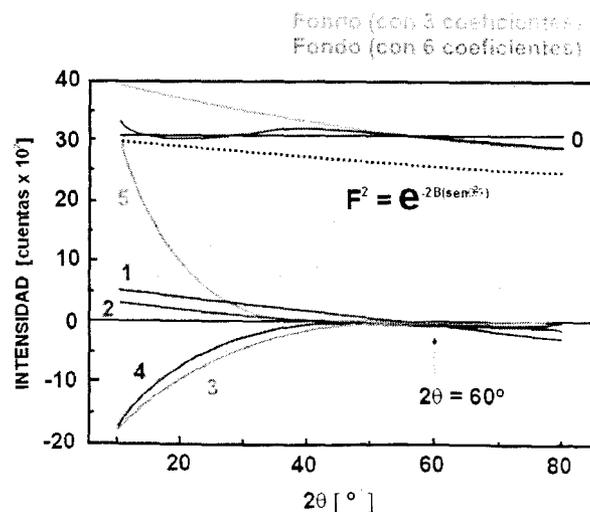


Figura 13. Fondo refinado con n parámetros refinados.

2.2.4.9. FACTORES DE CONFIABILIDAD (MÉRITO, PESO).

Para cuantificar la calidad del ajuste existen los llamados factores de mérito (o de confiabilidad) descritos en las fórmulas siguientes.^{17,18,19}

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^N |y_i^{obs}|} \quad R \text{ del perfil}$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad R \text{ del perfil ponderado}$$

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad R \text{ esperado}$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad \text{Bondad del ajuste}$$

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_{ref}} |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^{N_{ref}} |I_j^{obs}|} \quad R \text{ de Bragg}$$

$$R_F = 100 \frac{\sum_{j=1}^{N_{ref}} \left| \sqrt{I_j^{obs}} - \sqrt{I_j^{calc}} \right|}{\sum_{j=1}^{N_{ref}} \left| \sqrt{I_j^{obs}} \right|} \quad R \text{ del factor de estructura}$$

Los factores más significativos para examinar el progreso del refinamiento son R_{wp} y χ ya que contiene directamente en el numerador la cantidad que se está minimizando. Idealmente, el valor de χ debe ser cercano a uno en un buen ajuste.

En FULLPROF las funciones de peso w_i que aparecen en las fórmulas anteriores se calculan como²⁰

$$w_i = \frac{1}{\text{var}(y_i^{obs})} \quad \text{método de mínimos cuadrados tradicional}$$

$$w_i = \frac{1}{\text{var}(y_i^{calcc})} \quad \text{máxima probabilidad de refinamiento}$$

En la fórmula R_{exp} , N es el número total de puntos usados en el refinamiento que dan origen a contribuciones de Bragg, P el número de parámetros que se están ajustando, y C es el número de constricciones. De acuerdo con estas definiciones, $N-P+C$ es el número de grados de libertad que hay en el proceso de ajuste.

Por otra parte, como los factores R_{bragg} y R_F se basan no solamente en las reflexiones de Bragg observadas, sino que también en las calculadas mediante un modelo de la estructura; entonces, resultan muy útiles como criterios para favorecer el modelo adoptado. Estas R 's son las que más se asemejan a los valores de R reportados en la literatura en trabajos sobre refinamiento estructural en monocristales.

2.2.5. Bibliografía

-
- ¹⁰ L. Fuentes, Introducción al Método de Rietveld, Segundo Congreso de Cristalografía, Ensenada B.C.N. 1999.
- ¹¹ C. Giacovazzo. Direct Methods and Powder Data: State of the Art and Perspectivas. Acta Cryst. A **52**, (1996), p331-339
- ¹² G. S. Pawley. Unit Cell Refinement From Powder Diffraction Scans. J. Appl. Cryst. **14** (1981), p357-361
- ¹³ A Le Bail, H. Duroy & J. L. Fourquet. Mater. Res. Bull. **23**(3), (1988), p447-452
- ¹⁴ Lauro Bucio Galindo, Cálculo de las Contribuciones a las Intensidades de los Haces de Rayos-X Difractados por un Sólido Cristalino en Polvo por Técnicas Difractométricas en Óxidos Cerámicos. 1997
- ¹⁵ Y. Sasa and M. Uda. Structure of Stoichiometric USi_2 . J. Solid State Chem. **18**, (1976), p63-68
- ¹⁶ H. Toraya and F. Marumo. Preferred Orientation Correction in Powder Pattern Fitting Miner. J. **10**, (1981), p211
- ¹⁷ C. Giacovazzo, H.L. Monaco, *et al*, Fundamentals of Crystallography. Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1992
- ¹⁸ R.A. Young (ed). The Rietveld Method. Internacional Union Crystallography, Oxford Union Press, 1993
- ¹⁹ J. Rodríguez Carvajal. Short Reference Guide of the program FullProf, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, 2002
- ²⁰ L. Bucio Galindo, Tesis Doctoral "Estructuras cristalográficas y magnéticas determinadas por DRX y de neutrones en polvos de germanatos mixtos". Facultad de Ciencias, División de Estudios de Posgrado, UNAM. 1997

2.3.1. ABSORBANCIA, REFLECTIVIDAD Y TRANSMITANCIA.

Cuando un haz de fotones incide sobre un sólido, dan lugar algunas interacciones específicas, las cuales, se describen con la teoría cuántica. Estas interacciones se han medido y fundamentado con anterioridad encontrándose ciertas relaciones matemáticas que las describen. Las siguientes son algunas de las fórmulas aplicadas a estas interacciones:

Fórmulas y terminología aplicada a las propiedades ópticas.

- | | |
|-------------------|---|
| a. Absorbancia: | $A \equiv \log 1/T = \log I_0/I$ |
| b. Transmitancia: | $T \equiv I/I_0$ (I es la intensidad medida; I_0 es la intensidad original) |
| c. Absortividad: | $A \equiv A/bc$ (A es la medida de absorción; b es el "path-leng" óptico; c es la concentración molar) |
| d. Reflexión: | Reflectividad \equiv reflexión especular, i.e.- a específicos ángulos.
Reflectancia: \equiv reflexión difusa, i.e. radiación "scattered" |
| e. Intensidad: | I es definida como la energía por unidad de área de un haz de radiación electromagnética. |

De acuerdo con el principio de Huyghen's de la dispersión de la radiación electromagnética, cuando los fotones entran en contacto con un sólido, los vectores del campo eléctrico y magnético de los fotones incidentes se acoplan con los de los electrones asociados con los átomos que forman el sólido. Estas interacciones conducen a un mínimo de 4 tipos de componentes llamados: **R**-radiación reflejada, **A**-radiación absorbida, **T**-radiación transmitida y **S**-radiación de dispersión²¹.

La intensidad original de la radiación es definida como I_0 , una parte de la intensidad es absorbida y otra parte es transmitida, una parte es dispersada y una parte del total de la radiación es reflejada. Los componentes, **S** y **T**, son procesos que son independientes de la longitud de onda (frecuencia) de los fotones incidentes, mientras que **R** y **A** son en mayor parte dependientes de la longitud de onda. La cantidad exacta de energía extraída de I_0 por cada proceso es una serie compleja de variables dependiendo del tipo y del arreglo de los átomos que comprenden el sólido. Los procesos **A** y **S** se relacionan en que ambos comprenden energía de absorción, pero **S** es un fenómeno de resonancia, que al mismo tiempo incluye la energía absorbida en el proceso de dispersión y reemitida por los átomos. En contraste con la absorción, donde una parte de la energía es intercambiada en energía vibracional dentro del sólido, **Fig. 14**.

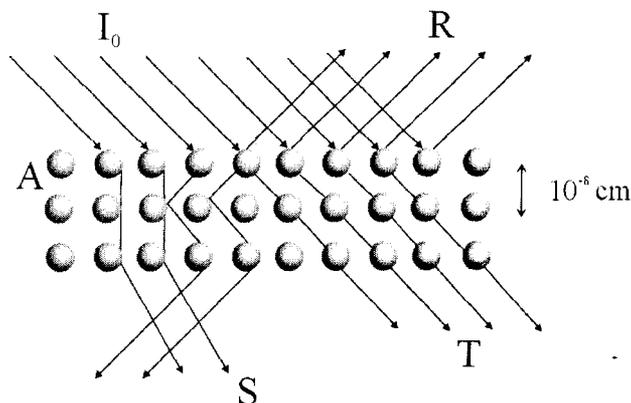


Figura 14. Interacción y efectos de la radiación electromagnética con la materia.

La absorción depende de la composición interna del sólido. Una condición de resonancia tiene que existir antes de que el fotón pueda transferir energía al sólido (absorción del fotón). En la **Tabla 3** se muestra esta condición de resonancia en términos generales tanto de **R** como de **A**, así como un ejemplo resultante de éste fenómeno de transferencia de energía:

Tabla 3. Energía de Transferencia a un sólido por un fotón.

R	A	Energía de Transferencia	Ejemplo
Alta	Alta	Moderada	Sólido "Colorido"
Baja	Alta	Muy alta	Sólido "Negro"
Alta	Baja	Ninguna	Sólido "Blanco"
Baja	Baja	Ninguna	Transferencia de Calor

Como un ejemplo de absorción controlada, considerando el caso de un pigmento. Es añadir cantidades controladas de metales de transición a un sólido transparente para formar un pigmento inorgánico. En muchos de los casos, se añaden cantidades alrededor del 1%, como por ejemplo, en el óxido de aluminio que al añadir óxido de cromo se obtiene un sólido rosa "rubí". El ión Cr^{3+} en la red de Al_2O_3 , absorbe la luz azul y verde, por lo que refleja la longitud de onda del rojo. Así, ambos procesos, **R** y **A** muestran su dependencia con la longitud de onda.

Entonces podemos hablar de esta manera de color, en donde necesitamos definirlo en términos de longitud de onda, λ .

El espectro de la región del visible se encuentra situado alrededor de los 700nm a 400nm, **Fig. 15**. De esta manera, en un sólido colorido donde la absorción ocurre desde el estado base al de absorción superior, la separación del estado de energía superior al estado base no puede ser mayor que alrededor de los 3eV. Además en dicho sólido, la absorción resonante del fotón no sucederá a menos que el fotón tenga un mínimo de energía entre 700nm a 400nm. Además, si el sólido refleja fotones teniendo un amplio intervalo de energías, podemos decir entonces que tenemos un sólido “blanco”.

Podemos, como regla general, dividir los sólidos inorgánicos en dos clases: los que absorben luz (pigmentados) y los que emiten luz (fósforos, lantánidos y láser de estado sólido). En ambos casos, se añaden cantidades específicas de algún ión de metal de transición ó de una tierra rara, para controlar la absorción y/o emisión, propiedades que presenta ese sólido.



Figura 15. Espectro Electromagnético.

Existen tres términos necesarios para llegar a familiarizarnos con éstos procesos:

Luminiscencia: Absorción de energía con la subsiguiente emisión de luz

Fluorescencia: Como en luminiscencia, pero la emisión se presenta dentro del intervalo del espectro visible.

Fosforescencia: Luminiscencia o fluorescencia, pero con una demora en la emisión de luz.

Luminiscencia es el caso general en el cual una alta energía fotónica es absorbida y una baja energía de fotones es emitida (tal a un proceso que es llamado, proceso de Stoke's). En este caso, el exceso de energía es absorbida por el sólido y aparece como una energía vibracional en la red (energía calorífica). Aunque este fenómeno se distingue principalmente por la propiedad de emitir luz sin desprendimiento de apreciable de calor y por consiguiente, sin elevación de temperatura. El valor práctico de los materiales luminiscentes es su capacidad de transformar energía no visible en luz visible.

La fosforescencia envuelve un proceso donde la absorción de fotones ocurre, pero el proceso de reemisión es retardado, es decir, existe un tiempo definido de la emisión después de producirse la excitación. Este retraso ó tiempo una vez que se suspende la excitación, está en función del tipo de metal de transición, tierra rara empleada, o una función de la acción de los defectos en estado sólido, incluyendo las vacancias. Así, se define una característica asociada, tiempo de decaimiento en la luminiscencia y la fosforescencia. En general, se observa que la velocidad de decaimiento es un proceso exponencial.

La fotoluminiscencia incluye tanto la fluorescencia como la fosforescencia, dependiendo de si la transición radiativa es una transición espín-permitida entre dos estados con igual multiplicidad (singulete-singulete, y en algunos casos, triplete-triplete) ó si se trata de una transición espín-prohibida entre dos estados con diferentes multiplicidades (triplete-singulete). En la Fig. 16, se muestra el diagrama de niveles energéticos, se presentan los principales caminos en el que estas transiciones se pueden llevar a cabo.

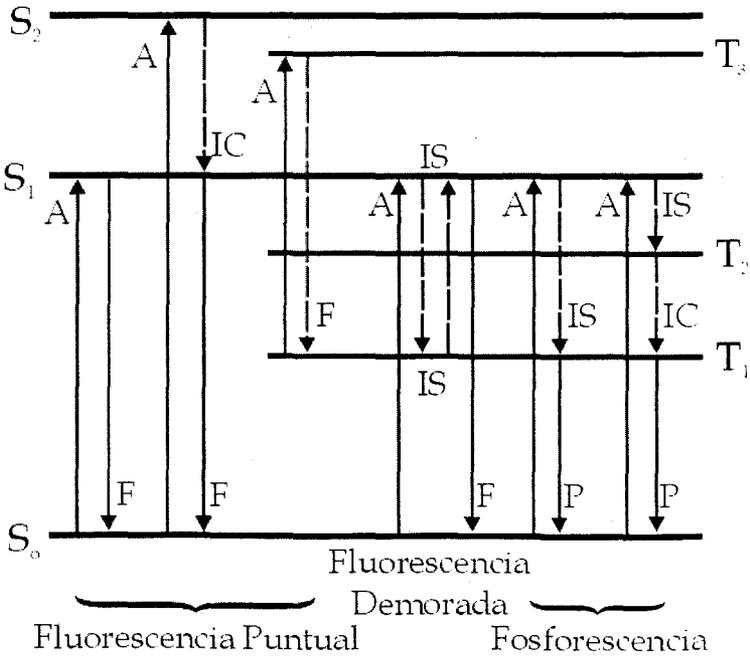


Figura 16. Principales transiciones radiativas (→) y no radiativa (--->) que provocan luminiscencia. S₀, S₁...: niveles singuletes. T₁, T₂ ...: niveles tripletes. A: absorción. IC: conversión interna. IS: traslape inter-sistema. F: fluorescencia. P: fosforescencia.

2.3.2. TIEMPOS DE DECAIMIENTO ASOCIADOS CON PROCESOS DE LUMINISCENCIA.

En la fluorescencia, la luminiscencia cesa cuando se retira el estímulo; todos los electrones excitados regresan a la banda de valencia y los fotones son emitidos dentro de un intervalo, la fosforescencia existe un retraso antes de que los fotones sean emitidos y cuando se elimina la fuente, los electrones regresan a su estado base, pero lo hacen en una forma lenta, teniendo como consecuencia luminiscencia prolongada a veces de minutos y horas, **Tabla 4**.

Tabla 4. Tipos de Luminiscencia.

Tipo de Luminiscencia	Intervalo de tiempo de decaimiento ($t_1 = 1/\rho$)
Fluorescencia	10^{-9} s. a 10^{-3} s
Fosforescencia	10^{-3} s a 10.0s

La constante de decaimiento, t_1 , está definida por convención como el tiempo para un estado estable de intensidad de fluorescencia con un decaimiento de $0.3679(1/\rho)$ de su valor original: $I(t) = e^{-t/t_1}$

2.3.3. ALGUNOS ASPECTOS DE ELECTRÓNICOS DE LOS FÓSFOROS.

Por lo tanto ahora podemos definir un fósforo como un material en estado sólido luminiscente, el cual emite en el espectro electromagnético visible.

La emisión luminiscente implica transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de los materiales radiantes. La luminiscencia en muchos de los casos es originada por impurezas o por imperfecciones del material. Las impurificaciones responsables de la luminiscencia en cristales inorgánicos dependen de los átomos y tipos moleculares diversos, de tal forma que causan efectos en la estructura electrónica del cristal y a su vez ellos reciben la influencia del campo cristalino del material donde se insertan.

Los materiales luminiscentes tienen en común la necesidad de cierta cantidad de impurezas para producir luminiscencia; estas impurezas reciben el nombre de activadores. La red cristalina que aloja a dichos activadores es llamada matriz. En términos generales, se puede distinguir a la luminiscencia como característica y no característica. En la primera, todos los fenómenos se efectúan en los átomos del activador, los niveles de energía involucrados son, por lo tanto, aquellos del activador, modificados por la influencia de la matriz. En la luminiscencia no característica, es necesario considerar transferencias de carga a través de la red, además de que se involucran los niveles de energía de la matriz, también modificados por la presencia de los átomos activadores.

El ión activador es rodeado por la red cristalina y desde ese centro luminiscente ocurre el proceso de excitación-emisión del material luminiscente. En estos centros debe existir y mantenerse cierta distancia entre ellos, ya que se inactivan cuando están muy próximos. Para una eficiencia alta, únicamente una traza del ión activador debe ser insertada en la matriz y distribuirse en forma regular. En concentraciones altas los activadores actúan como aniquiladores e inhibidores de la luminiscencia.

Existen elementos que incorporados a la matriz, además de los activadores, intensifican la emisión luminiscente o facilitan la incorporación de los activadores en la matriz o simplemente son necesarios para la preservación de la electroneutralidad del centro luminiscente, estos reciben el nombre de co-activadores²².

A muy grandes rasgos, el fenómeno de la luminiscencia consiste en dar energía a un material y de esta manera excitar sus átomos; es decir, dicha energía se usa para llevar electrones de niveles electrónicos inferiores a los superiores. Cuando se da la relajación, se emite un fotón cuya energía es del orden de la diferencia entre los niveles electrónicos involucrados. Los niveles de energía que los electrones se pueden explicar por las leyes de la mecánica cuántica²¹. De acuerdo con el tercer postulado de Bohr los cuantos de luz hf que se emiten durante la transición desde un estado de energía E_1 hasta otro E_2 se expresa como: $hf = E_1 - E_2$

La excitación puede ser producida: por partículas aceleradas tales como un electrón, un ión positivo ó un fotón, a menudo las energías de excitación son tan altas que necesariamente el electrón llega a un nivel radiativo; por ejemplo, la luminiscencia producida en las pantallas de televisión debida a la excitación de rayos catódicos con un promedio de energía de 25 000eV. Sin embargo, la emisión luminiscente es generalmente independiente de la energía de las partículas excitantes, pero sí depende principalmente del tipo de impurezas presentes.

Como ya se mencionó, los defectos y las impurezas que tiene un material determinan en gran medida sus propiedades luminiscentes, así mismo, es conveniente agregar, que la estructura de bandas de energía del material tiene una influencia significativa sobre dichas propiedades. En la **Fig.16**, se representa un diagrama de bandas para explicar el fenómeno de la luminiscencia.

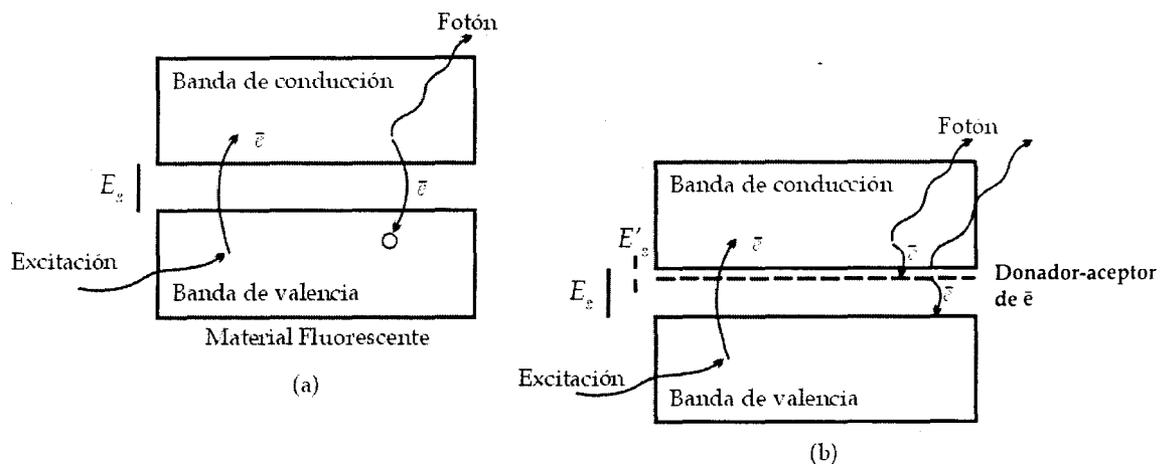


Figura 16. Modelo de bandas para el fenómeno de luminiscencia.

En un diagrama de bandas se hace referencia a tres tipos de ellas, banda de valencia (bv), banda prohibida ó gap (bp, bg) y la banda de conducción (bc). El fenómeno de la luminiscencia puede explicarse en términos de transiciones entre ellas. Podemos decir que cuando se le suministra a un material energía (**Fig. 16a**), de algún tipo, se generan transiciones electrónicas entre la banda de valencia y estados en la banda de conducción y en la banda prohibida, generalmente producidos, en éste último caso (**Fig. 16b**), por las impurezas incorporadas en la matriz ó por sus propios defectos. Cuando un electrón es promovido a la banda de conducción se crea un hueco en la banda de valencia. Cuando se realiza la relajación se efectúan procesos llamados de recombinación, los cuales son de muy diversos tipos y pueden producir la emisión de luz visible o no. Cuando no hay emisión de luz (transición no radiativa) generalmente la energía se transfiere a la red en forma de fonones. Entre los distintos tipos de recombinación que puede efectuarse en el material luminiscente se tienen: transición banda a banda ó interbandas; transiciones vía estados producidos por defectos o impurezas y diversas transiciones desde la banda de conducción vía donadores neutros, trampas profundas, aceptores neutros, etc²³. **Fig. 17.**

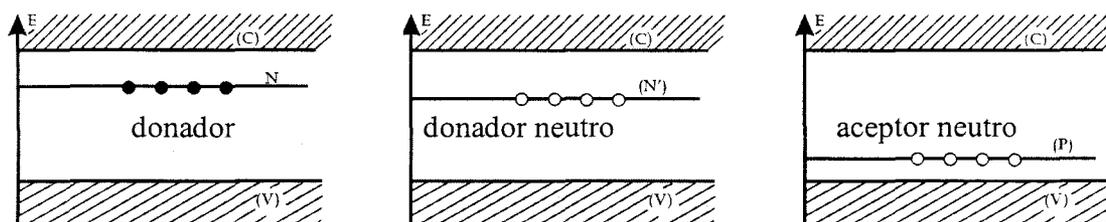


Figura 17. Transiciones vía defectos ó impurezas.

Otra forma cualitativa de describir los procesos luminiscentes fue propuesta por Von Hippel en 1936³¹. A ésta se le conoce como diagrama configuracional, **Fig. 18**, el cual consiste en un diagrama de coordenadas para el estado base y para el primer estado excitado de un centro luminiscente. En este caso la ordenada representa la energía del sistema para ambos estados del centro luminiscente, que incluye las contribuciones iónicas y electrónicas que existen. La abscisa representa la “coordenada configuracional”, la cual especifica generalmente la configuración de los iones alrededor del centro luminiscente. Por ejemplo, en el caso de un ión cuya función de onda sea muy extensa, la coordenada configuracional especificará la posición de un gran número de iones vecinos al centro óptico considerado, mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los primeros vecinos al ión observado.

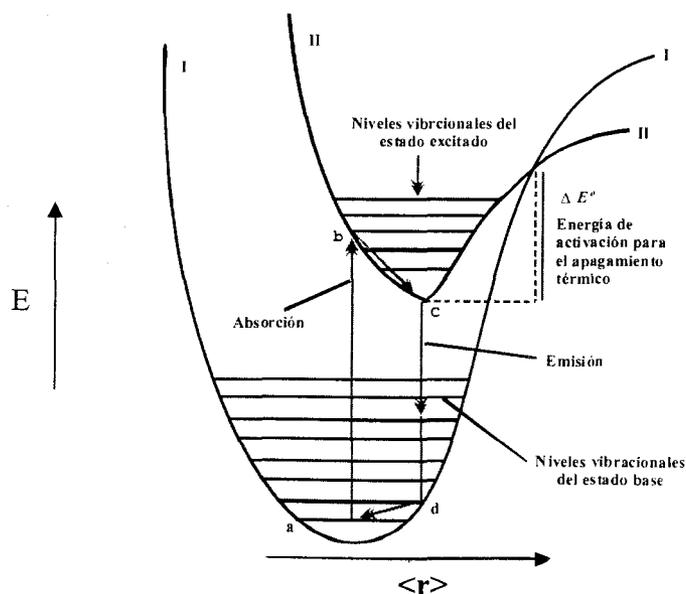


Figura 18. Modelo de coordenada de configuracional para la luminiscencia.

La suposición básica en la construcción del diagrama configuracional es que las fuerzas que unen al centro luminiscente con los iones de su alrededor en el sólido obedecen la Ley de Hooke. De esta forma la energía es una función cuadrática de desplazamiento de la posición de equilibrio y de ahí la forma parabólica de las curvas. El modelo propuesto para visualizar los procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética que se observan en un material a partir de la coordenada configuracional, se puede resumir de la siguiente manera²⁴:

La posición de equilibrio para el estado base del centro luminiscente ocurre en **a**. Si el centro absorbe energía, pasará al estado excitado en la posición **b**. En el diagrama se representa la transición de **a**→**b** en la vertical, asumiendo el principio de Franck Condon³², que supone que la excitación electrónica ocurre en un tiempo muy pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo luminiscente se mueva apreciablemente en la red. Después de que el centro ha alcanzado el estado **b**, se relaja hacia la posición de equilibrio metaestable, representado por **c** y cede su exceso de energía vibracional como fonones a la red cristalina, en forma $(E_b - E_c)$. Así el sistema cambia su estado de energía al pasar de **b** a **c** mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio **c** en el estado excitado, entonces regresa otra vez verticalmente al estado base en la posición **d**, detectándose la emisión de radiación por parte del sistema.

Una vez en **d**, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio **a** y cede de nuevo su energía en exceso en forma fonónica a través de un proceso no radiativo.

Como se puede apreciar en el diagrama, la energía emitida por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida, debido a la cesión de energía por el centro a la red cristalina. A esta diferencia de energía se le conoce con el nombre de “Corrimiento de Stokes” y puede proporcionar información de la interacción entre el centro luminiscente y los iones vecinos.

El valor que este corrimiento alcanza en un sistema dado, depende de la interacción del centro con sus iones vecinos y de hecho, la naturaleza de esta interacción determina en buena medida la forma de las curvas configuracionales del estado básico y excitado del centro luminiscente, así como su desplazamiento relativo a lo largo de la coordenada x . Más aún el diagrama configuracional también puede explicar porque la eficiencia de un material luminiscente puede decrecer violentamente al aumentar la temperatura a la cual se realiza el proceso: si se considera que una vez que el sistema luminiscente se encuentra en la posición **c** del estado excitado, la temperatura del sólido en el cual se encuentra incorporado aumente considerablemente de modo que es capaz de alcanzar la posición **e**.

Entonces a partir de esta posición puede caer al estado básico sin emitir fotones. Este proceso, conocido como “inhibición luminiscente” puede competir con la emisión de luz y hacer que la eficiencia emisora del centro luminiscente disminuya notablemente con la temperatura.

De esta manera definimos la eficiencia cuántica como la relación entre el número de quantums emitidos y el número de quantums absorbidos. En otras palabras, estamos interesados aquí en la relación de la probabilidad en las transiciones radiativas y no-radiativas. A temperatura suficientemente alta, el estado de emisión puede relajarse no radiativamente al gran estado vía el cruce de las dos parábolas pasando una energía de activación ΔE .

La presente situación puede ser caracterizada por una declaración hecha por Orbach: “un tratamiento cuantitativo de las transiciones no-radiativas es imposible”²⁵. Como una consecuencia, la literatura contiene un gran número de teorías aproximativas sobre las transiciones no-radiativas. A continuación se mencionan dos de ellas, que fueron originadas desde un modelo unificado el cual es válido tanto para una línea estrecha como para una banda ancha de emisión. Estos tratamientos son los dados por Struck y Fonger³³ por una parte y por Fong et al³⁴, por otra.

Ellos usan un modelo mecánico cuántico con una simple coordinación configuracional. Los factores electrónicos radiativos y no-radiativos no son calculados y son tomados como constantes y elegidos empíricamente. La relación no-radiativa es proporcional al cuadrado de la integral del traslape vibracional ajustado por el peso térmico. Los pesos térmicos Franck-Condon son calculados usando como recurso las fórmulas de Manneback²⁴. Esa fuerte variación con la temperatura y el desplazamiento de la parábola se muestra a continuación.

El procedimiento es ilustrado en la **Fig. 19**, donde se muestra (a) la transición radiativa y (b) la transición competitiva no-radiativa. Para ello se calculó la dependencia de las transiciones no-radiativas para un número de casos diferentes. Se percibe que en los resultados de esos cálculos, se ilustra el punto de partida para distintos tipos de centros luminiscentes, aunque, lo realizado, muestra que realmente puede ser considerablemente más complicado.

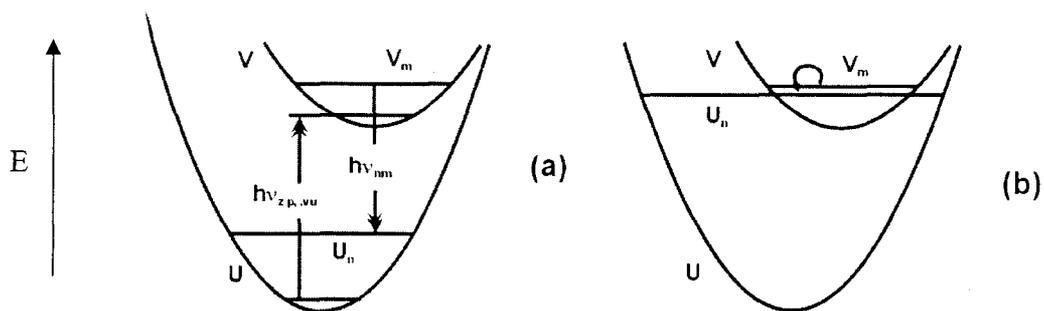


Figura 19. Modelo configuracional coordinado con dos parábolas u y v

- (a) Transición radiativa $v_m \rightarrow u_n$
 (b) Transición no-radiativa $v_m \rightarrow u_n$ Después del tratamiento con el modelo de Struck and Fonger³³.

2.3.4. HISTORIA DE LOS LANTÁNIDOS

Los lantánidos han sido históricamente llamados “tierras raras”, porque se creyó originalmente que estos elementos estaban esporádicamente distribuidos en la naturaleza. Actualmente, se sabe que se encuentran relativamente abundantes en la corteza terrestre, aún, cuando únicamente algunos de ellos se encuentran donde existen grandes contenidos metálicos. El término de “tierra”, nace de la percepción de los productos aislados de oxidación de las tierras de Fuller. Su química es única y la mayor dificultad ha sido encontrada en la separación entre ellos. Este comportamiento se asocia a su configuración electrónica:



Los electrones ópticamente activos involucran la capa 4f, la parte interna de electrones dentro de la coraza de electrones de Xe. Por que del efecto pantalla de la capa cerrada ($5s^2 5p^6$), la química de cada lantánido es totalmente similar a la de los demás miembros de la serie. De esta manera, la separación de cada tierra rara, libre de los otros, resulta muy difícil. La valencia más estable es Ln^{3+} , donde 3 electrones ($4f^1$ y $6s^2$) son removidos. La mayoría de las separaciones fueron realizadas alrededor de los 1800's por repetidas cristalizaciones fraccionales. Algunas veces para obtener un producto razonablemente puro, literalmente son requeridas cientos de recrystalizaciones antes de que puedan ser aislados y demostrar ser puros. La primera tierra rara que fue documentada es el gadolinio-Gd, cuyo nombre actual se le dio en el año de 1850. Pero se demostró después que el producto en realidad era una mezcla de de tierras raras. El gadolinio fue finalmente aislado en su forma pura 75 años más tarde. Este fue nombrado anteriormente por el investigador J. Gadolin (1794) quien caracterizó el primer mineral de tierra rara. En la **Tabla 5** se muestra una lista de los lantánidos, datos de su primer aislamiento y de su caracterización²¹.

El Prometeo es radiactivo, con una vida media corta, y no se encuentra en forma natural. Este fue sintetizado en un reactor nuclear. Itrio y Escandio no son lantánidos, pero debido a las propiedades químicas que resultan ser más o menos idénticas, tal como sucede con la dificultad para su separación, usualmente se les incluye en la categoría de tierras raras.

Tabla 5. Cronograma de Descubrimiento y Caracterización de los lantánidos.

Nombre	Estado Trivalente	Investigador, año de descubrimiento
Lantano	La = $4f^0$	Mossander – 1839
Cerio	Ce = $4f^1$	Berzelius – 1814
Praseodimio	Pr = $4f^2$	Welsbach – 1885
Neodimio	Nd = $4f^3$	Welsbach – 1885
Prometio	Pm = $4f^4$	Fermi Labs – 1969
Samario	Sm = $4f^5$	De Boisbandram – 1879
Europio	Eu = $4f^6$	Demarcy – 1869
Gadolinio	Gd = $4f^7$	De Marignac – 1881
Terbio	Tb = $4f^8$	Delafontaine – 1878
Disprobio	Dy = $4f^9$	De Boisbandran – 1886
Holmio	Ho = $4f^{10}$	Cleve – 1879
Erbio	Er = $4f^{11}$	Cleve – 1879
Tulio	Tm = $4f^{12}$	Cleve – 1879
Yterbio	Yb = $4f^{13}$	De Marignac – 1878
Lutecio	Lu = $4f^{14}$	Urbain, Welsbach, James – 1907
Ytrio	Y = $4f^0$	Mosander – 1843
Escandio	Sc = $4f^0$	Nilson – 1879

2.3.5. LOS ESTADOS DERIVADOS DE LAS CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS.

Una configuración dada no corresponde, en general, a un único estado del átomo ó ion. Un estado está caracterizado por los siguientes valores: 1) la energía, 2) el momento angular orbital, 3) el momento angular del spin. Un estado definido en esta forma le llamaremos “multiplete”, término espectroscópico. El cual está basado en el hecho de la existencia de componentes de un estado que posee energías que, en general, difieren muy poco entre sí respecto a la diferencia de energía que separa a ese estado de cualquier otro. Los componentes del multiplete, posee diferentes valores del momento angular total que resulta de combinar los momentos angulares del orbital y del spin. Las magnitudes de las tres cantidades que caracterizan el estado de un sistema están determinadas por la forma como se combinan entre sí las mismas tres cantidades, asociadas con cada uno de los electrones individuales, para dar las cantidades resultantes para todo el grupo de electrones.

Cada uno de los electrones de un átomo posee un cierto conjunto de números cuánticos n , l , m_l y m_s . Así como el número cuántico l se expresa como $\sqrt{l(l+1)}$, para indicar el momento angular de un solo electrón, existe un número cuántico L tal que $\sqrt{L(L+1)}$ nos da el momento angular orbital total de un átomo. Para representar a una de las componentes de L en una cierta dirección de referencia, se emplea el símbolo M_L . Este símbolo es conceptualmente análogo a m_l . Por analogía con el número cuántico s , podemos también emplear el símbolo S para representar al momento angular del espín electrónico total, dado por $\sqrt{S(S+1)}$. Existe sin embargo, una diferencia importante en cuanto el valor de s está limitado a $1/2$, mientras que S puede tomar cualquier valor entero o semientero comenzando por cero. Las componentes de S en la dirección de referencia se designan mediante el símbolo M_s , que es conceptualmente análogo a m_s .

Los símbolos que se usan para representar los estados (términos) de los átomos son similares a los empleados para los orbitales de los electrones individuales, empleándose las letras S , P , D , F , G , H ,... para designar respectivamente a los estados con valores de L igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, ... La elección de la letra S para designar tanto el estado como el número cuántico del espín es desafortunada. El símbolo completo de un estado indica además el espín total, aunque no directamente en términos del valor de S . En cambio, se indica el número de los diferentes valores (términos) de M_s (multiplicidad del espín). Para un estado con $S=1$, por ejemplo, la multiplicidad del espín es 3, ya que existen tres valores de M_s : 1, 0, -1. La multiplicidad del espín es en general igual a $2S+1$ ²⁷. Este valor se indica mediante un super índice ubicado a la izquierda del símbolo L .

Los siguientes ejemplos muestran el uso de éstos símbolos:

Para $M_L = 4$, $S = 1/2$ el símbolo es 2G

Para $M_L = 2$, $S = 3/2$, el símbolo es 4D

Para $M_L = 0$, $S = 1$ el símbolo es 3S

Los estados con multiplicidades del espín de 1, 2, 3, 4, 5, 6,... se denominan en la práctica respectivamente *singuletes*, *dobletes*, *tripletes*, *cuartetos*, *quintetos*, *sextetos*, etc. De acuerdo a esta nomenclatura los estados señalados arriba se designan respectivamente como el doblete G , cuarteto D y triplete S .

2.3.6. HAMILTONIANO PARA ELECTRONES 4f.

	<u>Campo Central</u>		<u>Coulombiano</u>		<u>Spín-orbital</u>		<u>Campo</u>
<u>cristalino</u>							
H_{4f}	= H_0	+	H_C	+	H_{SO}	+	H_{cf}
	electrónico		términos (multipletes)		niveles-J (~2000cm ⁻¹)		estados desdoblados (~200cm ⁻¹)

Las tierras raras son únicas en sus estados desdoblados individuales y se encuentran separadas por no más de 200cm⁻¹. En la **Fig. 20** se muestra parte del diagrama para la configuración electrónica 4f⁶:

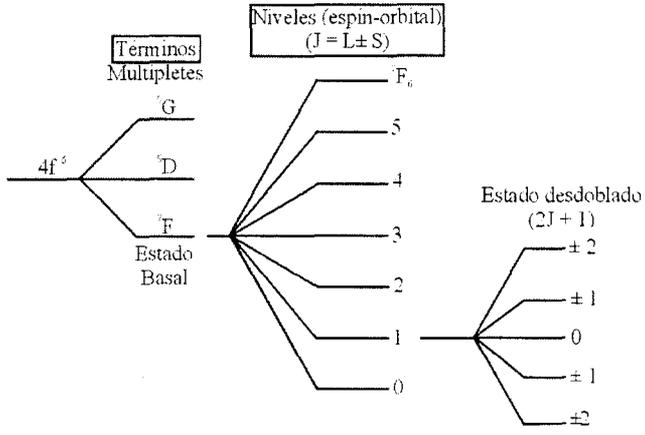


Figura 20. Configuración electrónica para un nivel 4f⁶.

En consecuencia y tomando en cuenta los posibles acoplamientos en las configuraciones electrónicas tanto pares como nones, con los términos y niveles L-S, podemos calcular el número posible de multipletes, estados desdoblados así como la degeneración provocada por éstas interacciones (espín-orbital), de la siguiente forma: $2^{S+1}L_J$ donde $|S-L| \leq J \leq S+L$, es decir el momento angular total para un estado determinado, así, los valores de J se indican cuando es necesario como subíndices del lado inferior derecho de L. En resumen, los valores obtenidos para las diferentes transiciones en algunos de los iones representativos de las tierras raras los encontramos en el diagrama de Dieke³⁵, **Fig. 22**.

2.3.7. NIVELES DE ENERGÍA Y ESTADOS ELECTRÓNICOS EN LAS TIERRAS RARAS.

Aunque los lantánidos pueden poseer hasta 14 electrones-f idénticos, cada tierra rara difiere de las otras en sus propiedades ópticas y magnéticas. Para el caso general, en términos de radios efectivos, $\langle r \rangle$, tenemos:

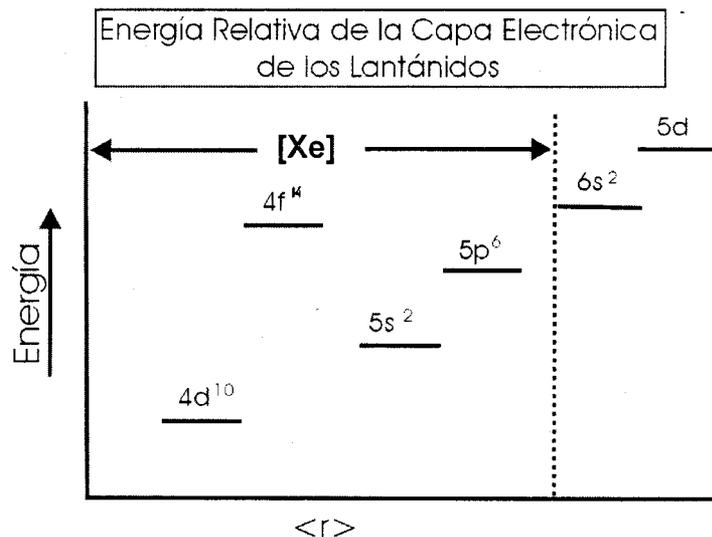


Figura 21. Energía Relativa de la capa electrónica de los lantánidos.

Así, podemos escribir la configuración electrónica en términos de energía ascendente como: $[Xe](5s^2 5p^6) 4f^n 6s^2$, donde el orbital $6s^2$ es el primero en ionizarse, después los orbitales $4f$. Las transiciones electrónicas (estado basal al excitado) se llevan a cabo entre los orbitales $4f^n$.

Los electrones $4f$ ópticamente activos en los iones de tierras raras se encuentran apantallados por los electrones de las otras capas, aunque de baja energía, las capas electrónicas $5s$ y $5p$. Como resultado, los electrones $4f$ ópticamente activos de iones de tierras raras en sólidos no son fuertemente afectados por los ligandos vecinos. Si no tomamos en cuenta a los ligandos vecinos, los niveles electrónicos de los electrones $4f$ sólo serán los niveles del ión libre, caracterizados por los valores L , S , J , tomados en cuenta para algún término de mezcla. Los niveles de los iones libres son muy marcados. En la **Fig.22** se muestran los niveles de energía de los iones trivalentes de las tierras raras en triclóruo de lantano el cual fue determinado por Dieke y sus colaboradores, y nos referimos a éste como el *diagrama de Dieke*.

El efecto en sólidos de los ligantes vecinos también se separan como niveles de iones libres; la extensión del desdoblamiento del campo cristalino para los iones de tierras raras en tricloruro de lantano se indica por el ancho de los niveles en el diagrama de Dieke. El centro de gravedad de cada multiplete en el campo cristalino, se ubica aproximadamente en los niveles del ión libre. En general el desdoblamiento de los niveles del ión libre es menor que la separación entre los niveles del ión libre. De ahí, que para iones de tierra rara como anfitrión en diferentes materiales el grueso característico de los niveles de energía en el diagrama se mantiene inalterado. El desdoblamiento del campo cristalino cambiará de anfitrión a anfitrión, reflejando las diferentes simetrías y fuerzas de los diferentes campos cristalinos²⁶.

Niveles de Energía Observados En Iones Trivalentes de Tierras Raras

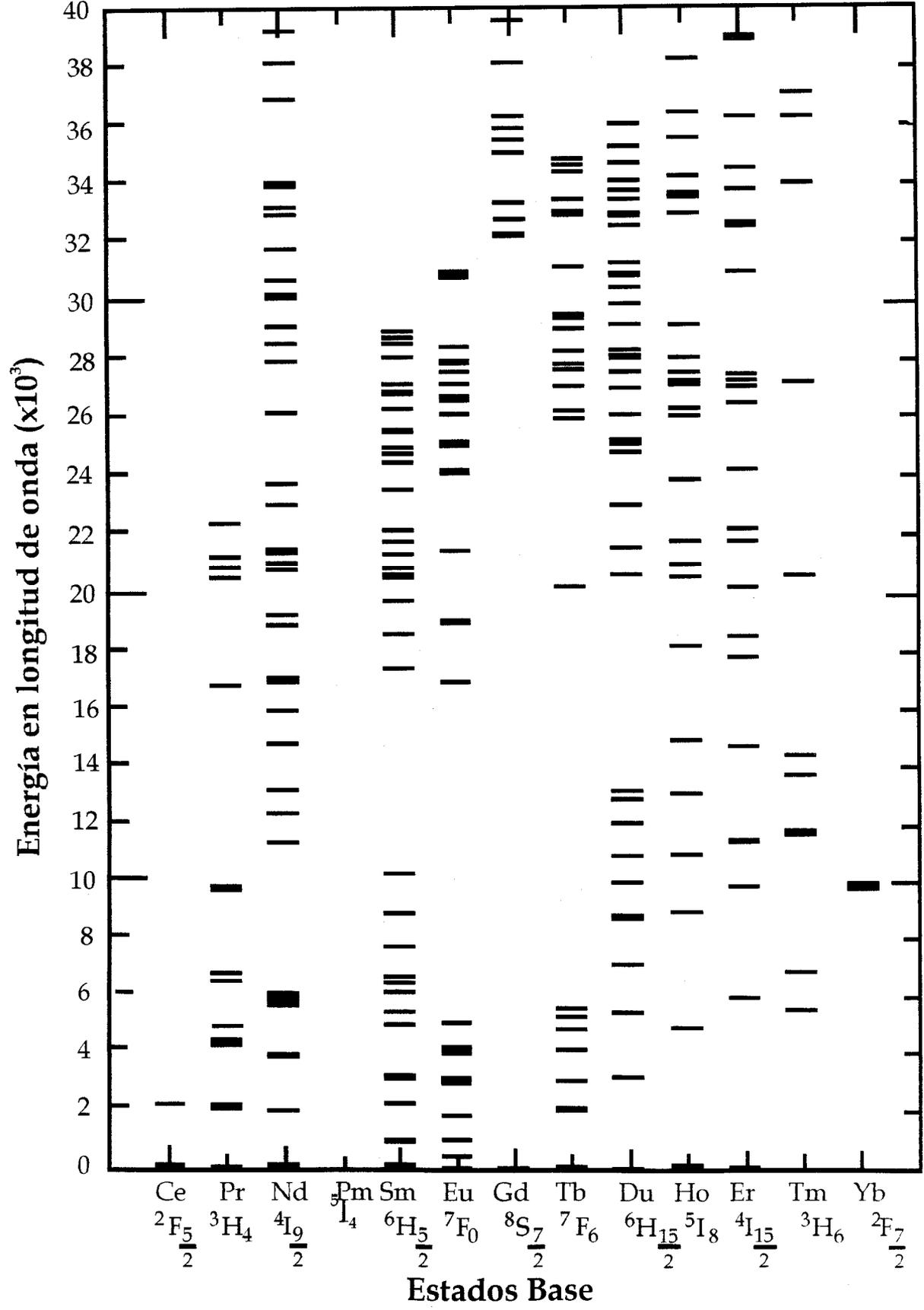


Figura 22. Niveles de Energía Observados en Iones Trivalentes de Tierras Raras.

2.3.8. POSICIÓN ESPECTRAL DE BANDAS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN.

De hecho las propiedades importantes de los materiales luminiscentes son: (a) su espectro de emisión y (b) su espectro de excitación. A menudo la emisión de color determina si un fósforo puede tener una aplicación práctica ó no. Por lo tanto es importante que sea capaz de gobernar el esquema de niveles de energía de un centro luminiscente dado. Esto significa que debemos ser capaces de predecir cómo un cambio en la estructura cristalina o composición química del anfitrión en la red influye en la emisión de color. Una teoría general de este fenómeno, es claramente imposible e impráctica. Lo mejor que puede hacer uno, es ampliar el conocimiento para una serie de iones ó grupos iónicos con configuraciones análogas²¹.

2.3.9. EL IÓN Eu^{3+} ($4f^6$).

Este es un ión luminiscente valioso comercialmente, pues pertenece a los fósforos que emiten en el rojo, y cuya emisión es debida a la transición desde el nivel $^5\text{D}_0$. Las propiedades espectroscópicas de distintos fósforos dopados con Eu^{3+} han sido discutidas por Blasse²⁶. En la Fig.23, se muestra el espectro de luminiscencia para el ión Eu^{3+} en EuZrF_6 debido a la existencia de las transiciones eléctrico-dipolo características provocadas por la paridad impar de los componentes del campo cristalino. Ambas transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ son fuertes, mientras que las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ son débiles, en general de acuerdo con las reglas de selección para las transiciones eléctrico-dipolo.

A primera vista en los alrededores del ión luminiscente, no es de esperar influencia en esas transiciones, por que ocurren en la capa interna 4f. Esto sin embargo, es verdadero hasta cierto punto. Especialmente la presencia o ausencia de un centro de simetría en el sitio del ión Eu^{3+} es importante. Si tal centro está presente, las fuerzas de las transiciones eléctrico-dipolo están prohibidas, así que la emisión está restringida a la radiación magnético-dipolo. Esto en cambio es regulado por la regla de selección $\Delta J = 0 \pm 1$: sólo la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ es esperada en el espectro de emisión. Si la simetría de inversión está ausente, la fuerza de las transiciones dipolo-eléctrico serán permitidas. En este caso especial (iniciando en el nivel $J = 0$), estarán restringidas a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_4, ^7\text{F}_6$.

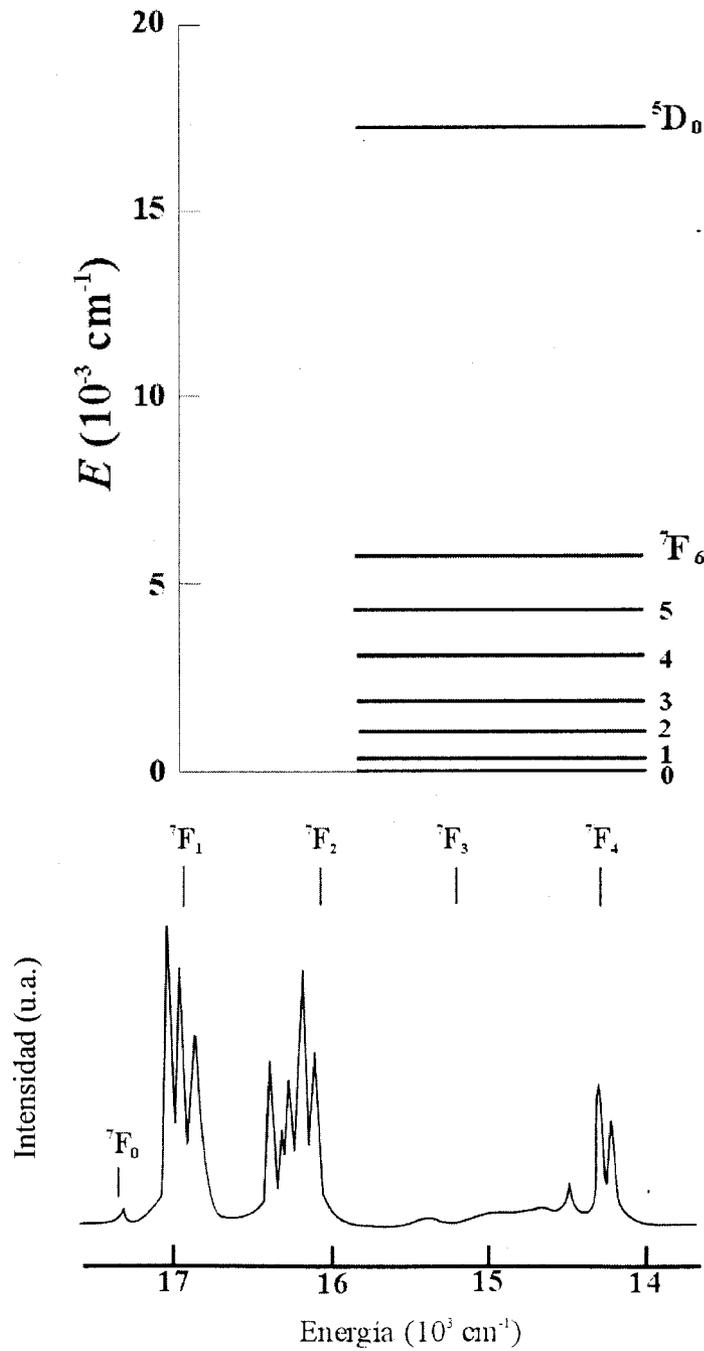


Figura 23. Transiciones del $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ en EuZrF_7

Esta regla de selección es ciertamente confirmada por el espectro de emisión del ión Eu^{3+} en las estructuras isoestructurales NaGdO_2 y NaLuO_2 . Cuando el Eu^{3+} se alberga en la estructura de NaGdO_2 no presenta simetría de inversión, en cambio sí la presenta cuando se alberga en NaLuO_2 . Como consecuencia de ello, la emisión naranja de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ es dominante en el caso de $\text{NaLuO}_2\text{-Eu}$ y el rojo en ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ en el caso de $\text{NaGdO}_2\text{-Eu}$, **Fig.24**. Esto es debido a que, de hecho, la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (como una transición $\Delta J = 2$) es hipersensitiva en los cambios a sus alrededores. Una pequeña desviación de su centro de simetría resulta en una alta intensidad de las fuerzas dipolo-eléctricas en la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, mientras que en la otra transición, las fuerzas dipolo-eléctricas (en el infrarrojo) permanece baja en intensidad.

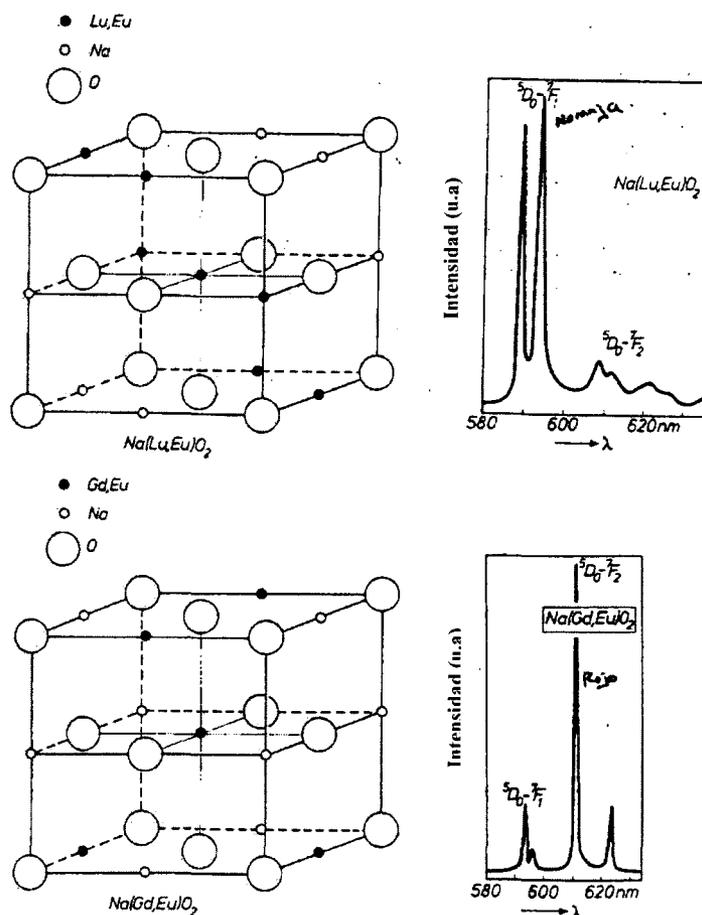


Figura 24. Representación esquemática de las estructuras cristalinas de NaLuO_2 y NaGdO_2

La posición espectral de la banda de transferencia de carga para el ión Eu^{3+} en óxidos, (debida a que un electrón es promovido de un orbital de oxígeno altamente lleno a la capa 4f del ión Eu^{3+}), puede fácilmente predecirse con cierta precisión. Para el ión Eu^{3+} en hexacordinación hay una fuerte evidencia de que la banda de transferencia de carga está situada alrededor de los $42,000\text{cm}^{-1}$ y no depende notablemente en la red. En otras coordinaciones, sin embargo, la posición depende fuertemente de la distancia $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$, de la longitud de esa distancia y de la energía baja relacionada a la posición de la banda espectral. Así mismo, de la fuerte influencia de la eficiencia cuántica y del “quenching” térmico del Eu^{3+} luminiscente. De esto observamos inmediatamente que el ión Eu^{3+} mostrará luminiscencia efectiva en óxidos si este ocupa ya sea un sitio hexacordinado ó uno relativamente pequeño. Esta regla ha sido confirmada por los resultados experimentales.

2.3.10. CONCENTRACIÓN CRÍTICA.

Una teoría general de la concentración “quenching” fue propuesta por Dexter y Schulman. Donde la idea general es la siguiente: Si la concentración del activador se incrementa de tal forma que se acerque a la concentración crítica, es decir, cuando la distancia entre los activadores puede llegar a ser tan pequeña que la energía de transferencia entre los iones activadores, puede llegar a ser compartida. Así, si la energía de excitación migra a través de la red, esta enriquecerá sitios en ella donde esta energía puede perderse no-radiativamente. Estos sitios “sitios inhibidores” pueden ser impurezas, defectos, sitios superficiales, que se presentan en cada cristal real. El valor de la concentración crítica de los activadores provee información acerca de P_{SS} (el índice de transferencia de energía compartida para los iones activadores). Si P_{SS} es bajo, la concentración crítica será alta y viceversa.

2.3.11. APLICACIONES DE LOS MATERIALES LUMINISCENTES

Las principales aplicaciones de los materiales con propiedades luminiscentes son²¹:

Lámparas fluorescentes, tubos de rayos catódicos particularmente en pantallas de televisión a color, inyectores transportadores electroluminiscentes (como en los diodos emisores de luz), campos de excitación altos de colisión, pantallas y detectores fluoroscópicas de rayos-X, y una variedad de aplicaciones incluyendo dispositivos optoelectrónicos, así como cristales láser.

2.3.12. APLICACIONES DEL IÓN Eu^{3+} .

Hasta los años 60 la salida de luz de los tubos de la televisión de color se encontró limitada por el color primario rojo conformado por los fósforos (cinc / cinc-cadmio sulfuros y plata-activados). Esto no es causado por el bajo rendimiento de estos fósforos (el cual es muy alto), pero por la combinación de la banda muy amplia de la emisión de su rojo luminiscente y de la sensibilidad del ojo que rápidamente disminuye en el rojo hacia longitudes de onda larga: su emisión es en una región donde no está sensible el ojo **Fig. 25**. Ya en 1955 Bril y Klansens predijeron que un buen rojo primario debe tener una banda estrecha en la emisión, cercana a los 610 nm. Palilla y Levine²⁴ observaron que el ion de Eu^{3+} podría satisfacer este requisito y exitosamente lo introdujeron en $(\text{Y}, \text{Eu})\text{VO}_4$. Este hecho se puede considerar como una verdadera brecha en el campo de los materiales de luminiscentes. Ellos, también ilustraron la selección del activador. La importancia del estado de la transferencia de la carga es parte de ese éxito. Un estado situado en la transferencia de carga en el punto más bajo, puede ser inhibidor de la emisión $^5\text{D}_2$ y $^5\text{D}_1$ del ion Eu^{3+} , porque estas transiciones no están en el rojo. Hoy en día el Eu^{3+} como activador en YO_2S se acepta generalmente como el fósforo rojo primario en tubos de la televisión del color.

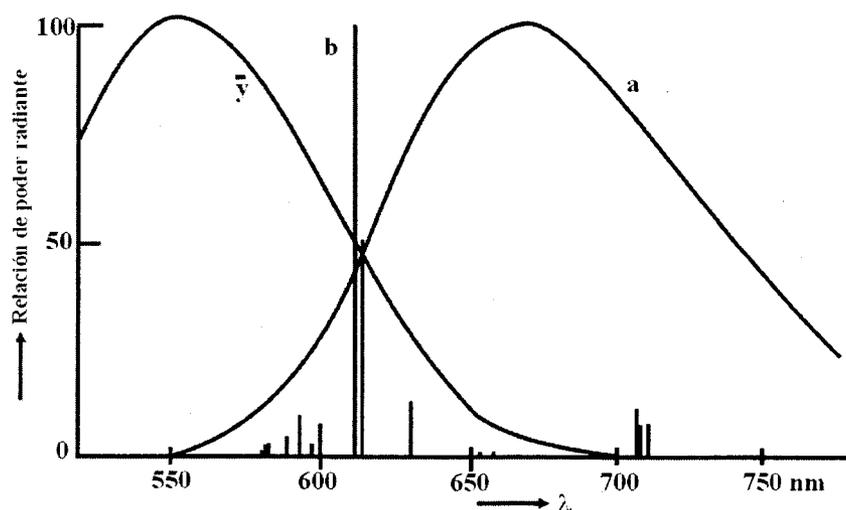


Figura 25. Comparación de la distribución de energía espectral de $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S-Ag}$ (a) y $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}^{3+}$ (b).

La curva \bar{y} presenta la curva de la sensibilidad del ojo humano²⁴.

2.3.13. Bibliografía

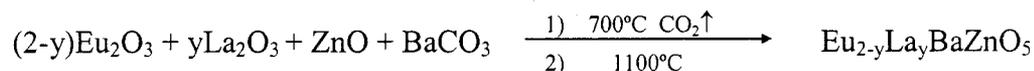
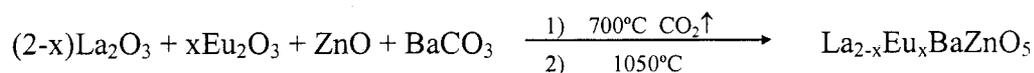
-
- ²¹ R. C. Roop, Luminiscence and the Solid State, Studies in inorganic chemistry 12, Elsevier 1991
- ²² Robert M. Besancon. The Encyclopedia of Physics, Third Edition. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
- ²³ G. Monod-Herzen, Luminiscence L'électron et la lumière matière et photoluminescence, Dunod, Paris, 1966
- ²⁴ Baldassare Di Bartolo, Luminiscence of Inorganic Solids, "Materials Science of the Luminescence of inorganic solids". G. Blasse, Plenum Press, New York-London, 1977
- ²⁵ R. Orbach, Optical Properties of Ions in Solids, Nato Advanced Study Institute Series, Ser. B, 8, Plenum Press, N.Y., 370, 1975
- ²⁶ B. Henderson & G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Clarendon Press-Oxford, 1989
- ²⁷ F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson, F.R.S. Química Inorgánica Avanzada. Editorial Limusa, México, 1975
- ³¹ A. R. Von Hippel, A. S. Laboosky. Dielectric and Waves Artech, House Books, England 1995
- ³² F. Condon. IUPAC Compendium Chemical Terminology 2^a Edition, 1997
- ³³ C.W. Struck and W. H. Fonger. Unified Model of the Temperature Quenching of Narrow-line and Broad-band Emissions. J. Luminiscence, (1974), 10, p1-10
- ³⁴ F.K. Fong. Theory of Molecular Relaxation. Wiley-Interscience, N.Y. 1975
- ³⁵ G. H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Interscience Publishers, N.Y. 1968

Θ Α Ρ Ι Τ Ο Λ Ο

Β

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

Se sintetizó la serie de compuestos con fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ (fase tetragonal) y $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ (fase ortorrómbica), por reacción en estado sólido, a partir de la mezcla de las cantidades estequiométricas de óxidos de alta pureza de La_2O_3 y Eu_2O_3 (Aldrich, 99.99%), ZnO (Aldrich, 99.99%) y BaCO_3 (Aldrich, 99.98%), obteniéndose como productos polvos cristalinos, según la reacción⁰⁴:



Se consideró la obtención de 5g aproximadamente de cada uno de los compuestos; después de pesar las cantidades proporcionales molares de cada uno de los reactivos antes mencionados, se homogenizaron en un mortero de ágata con dimetilcetona, moliendo constantemente hasta la evaporación total del solvente utilizado para así obtener un polvo fino y homogéneo.

Una vez homogeneizados los reactivos, se colocaron en crisoles de óxido de estaño. Los cuales se sometieron a tratamiento térmico a 700°C en una mufla Thermolyne de alta temperatura (1700°C máx) para eliminar CO_2 y posteriormente a 1050°C ó 1200°C para altas concentraciones de Europio de 2 a 3 días con moliendas en intervalos de 24 horas para homogeneizar nuevamente los compuestos sintetizados y completar la reacción.

Finalmente los productos se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se colocaron en un desecador para evitar que absorbieran humedad, ya que se observó que éstos compuestos se hidratan.

En la **Tabla 6**, se presenta la serie de composiciones de las soluciones sólidas obtenidas.

Tabla 6 Composiciones de los Compuestos Obtenidos

	% mol de Ln_2O_3	Compuesto Obtenido
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	LaEuBaZnO_5
1.2	60	$\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}\text{BaZnO}_5$
1.4	70	$\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$
	% mol de La_2O_3	Compuesto Obtenido
0.3	85	$\text{Eu}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{BaZnO}_5$
0.2	90	$\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$
0.0	100	$\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS EN EL SISTEMA

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

3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Tanto para la caracterización de cada uno de los productos al final de la reacción como para la obtención de los patrones de difracción utilizados en el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, 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, 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 θ 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 2θ , conocidos como difractogramas.

En el presente trabajo se utilizó un Difractómetro Bruker Axs D8 con un generador de rayos-X de radiación $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1.5406\text{\AA}$ y un filtro de níquel. **Fig. 26.**



Figura 26. Difractómetro Brucker D8

Las muestras policristalinas se fijaron sobre un portamuestras de vidrio, **Fig. 27**, de dimensiones especiales para el Difractómetro de rayos-X D8, cuidando que la muestra quede distribuida homogéneamente y dentro del mismo plano del portamuestras.

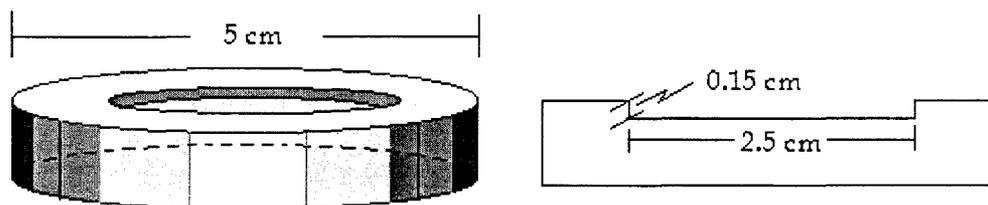


Figura 27. Portamuestras de vidrio

El difractómetro se mueve con una velocidad angular θ alrededor de un eje común, el detector sigue simultáneamente la muestra con una velocidad angular de 2θ . 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 D8, 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_{α} utilizada se aísla del espectro con el uso de un filtro de radiación k_{β} 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 2θ 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. 28 y 29** respectivamente.

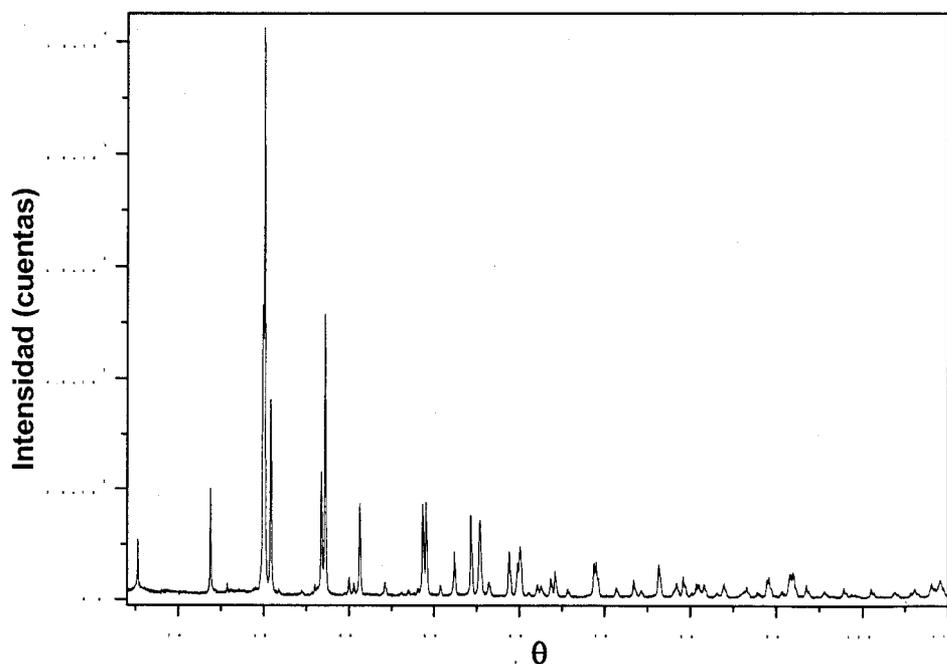


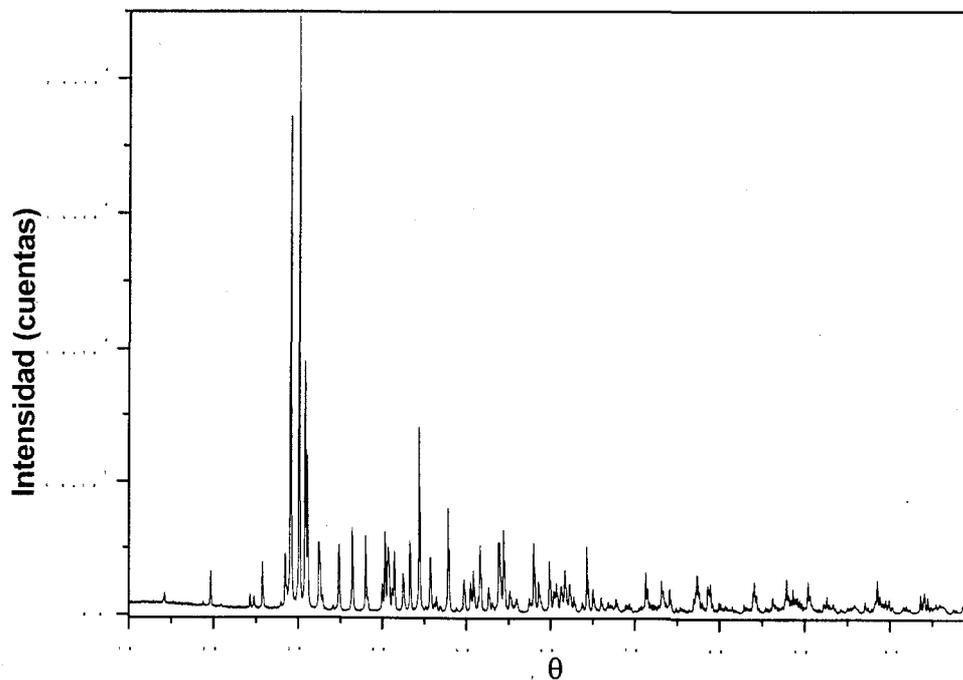
Figura 28. Patrón de Difracción de rayos-X por el Método de Polvos.

En la **Tabla 7** se muestra la tarjeta del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para el compuesto $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ con el cual se siguió el avance de la reacción y la confirmación de obtención de dicho compuesto

Tabla 7. Tarjeta del JCPDS para el compuesto $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$

36-0619		Wavelength = 1.5406									
La ₂ BaZnO ₅		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Barium Zinc Lanthanum Oxide											
		15.284	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	62.088	8u	4	2	2
		30.054	100	2	0	2	62.526	u	4	0	4
		30.828	38	0	0	4	63.673	5	2	1	7
		35.991	2	1	1	4	64.204	8	0	0	8
		36.743	28	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
		40.806	3	2	0	4	69.045	u	4	1	5
		41.288	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
		49.085	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	79.260	7	3	1	8
		56.397	u	4	0	2	79.260	7	4	2	6
		56.441	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

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



Figuras 29. Patrón de Difracción de rayos-X por el Método de Polvos.

En la **Tabla 8**, se tienen los datos del ICSD (Inorganic Chemistry Standar Data) para el compuesto $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ con los que se obtuvieron los parámetros de celda, los índices h , k y l y las reflexiones para realizar el seguimiento de la síntesis y la caracterización del compuesto correspondiente, así como el análisis cristaloquímico.

Tabla 8. Datos del ICSD para el compuesto $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

*data for	ICSD #88601								
Coll Code	88601								
Rec Date	2001/07/16								
Chem Name	Barium Dieuropium Zinc Oxide								
Structured	Ba Eu2 Zn O5								
Sum	Ba1 Eu2 O5 Zn1								
ANX	ABC2X5								
D(calc)	7.47								
Title	Crystal structures an references powder patterns of								
Author(s)	Ba R2 Zn O5 (R = La, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Y, Er and Tm)								
Reference	Kaduk, J.A.; Wong-Ng, W.; Greenwood, W.; Dillingham, J.; Toby, B.H.								
unit cell	Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology (1999), 104, 147-171								
Vol	7.1789(1) 12.53575(17) 5.79103(8) 90. 90. 90.								
Z	521.15								
Space Group	P b n m								
SG Number	62								
Cryst Sys	orthorhombic								
Pearson	oP36								
Wyckoff	d2 c5								
R Value	0.054								
Red Cell	P 5.791 7.178 12.535 90 90 90 521.151								
Trans Red	0.000 0.000 1.000 / 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000								
Comments	Rietveld profile refinement applied x-ray diffraction (powder)								
Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(8)	
Ba	1	+2	4 c	0.9238(3)	0.9009(2)	0.25	1.	0	0.0059(6)
Eu	1	+3	4 c	0.1182(3)	0.2925(2)	0.25	1.	0	0.0030(3)
Eu	2	+3	4 c	0.3977(3)	0.0747(2)	0.25	1.	0	0.0030(3)
Zn	1	+2	4 c	0.6908(6)	0.6497(4)	0.25	1.	0	0.0076(14)
O	1	-2	8 d	0.1662(18)	0.4368(14)	-0.0052(23)	1	0	0.006(2)
O	1	-2	8 d	0.3530(21)	0.2216(12)	0.5025(25)	1.	0	0.006(2)
O	3	-2	4 c	0.0833(29)	0.0978(17)	0.25	1.	0	0.006(2)
*end for	ICSD #88601								

Las condiciones de medición empleadas para la caracterización de las muestras fueron: tiempo de conteo de 3 segundo, un paso angular de 0.02° , 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° , en un intervalo de $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$, Para todas estas medidas de intensidades relativas, el equipo cuenta con una computadora integrada y un software para múltiples aplicaciones. Los patrones de difracción obtenidos para el análisis se presentan el Anexo I.

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

Las densidades para cada compuesto fueron determinadas por el método picnométrico⁰⁹, es decir, se utilizó un picnómetro de Gay Lussac para tal efecto y con los datos obtenidos (densidad experimental ρ_m) se hizo la comparación con los datos de la densidad calculada (densidad teórica ρ_x).

Para el cálculo de la densidad experimental se utilizó la siguiente fórmula:

$$\rho_{\text{muestra}} = \left\{ \frac{P_m - P_v}{P_{Tt} + (P_m - P_v) - P_{mTt}} \right\} \rho_{Tt}$$

Donde:

$$\rho_{Tt} \text{ (densidad del CCl}_4\text{)} = 1.584\text{g/cm}^3$$

P_v = peso del picnómetro vacío

P_m = peso del picnómetro con la muestra

P_{Tt} = peso del picnómetro con CCl_4 , que se empleó como líquido de desplazamiento. (CCl_4 J.T. Baker "PHOTEX"[®] reagent for spectrophotometry)

P_{mTt} = peso del picnómetro conteniendo la muestra y el CCl_4 .

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

$$\rho_x = (\text{PM } Z \text{ 1.66})/V$$

Donde:

PM = peso molecular del compuesto

Z = es el número de unidades formulares por celda unitaria (número de unidades por fórmula)

V = es el volumen de la celda (obtenido a partir de los parámetros de la celda medidos por difracción de rayos-X)

3.2.3. Bibliografía

-
- ⁰⁴ A. Hernández Pérez, J.A. Chávez-Carvayar and M.E. Villafuerte-Castrejón. Solid Solutions and New Phase in the System $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$. 9th Cimtec-World Ceramics Congress. Ceramics: Getting into the 2000's, Part A. P. Vincenzini, 1999
- ⁰⁹ Anthony R. West. Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons Ltd, 1984

3.3. REFINAMIENTO POR EL MÉTODO DE RIETVELD.

Para llevar a cabo el estudio estructural de las soluciones sólidas se recurrió al modelo de ajuste de patrones por el método de Rietveld, utilizando el programa conocido como FULLPROF²⁸.

FULLPROF permite modelar patrones teóricos y refinar estructuras a partir de patrones experimentales. El caso a analizar puede ser de difracción de rayos-X ó incluso de neutrones. Las aplicaciones más frecuentes en que se le emplea son:

- Refinamiento de estructuras cristalinas
- Estructuras magnéticas (difracción de neutrones)
- Análisis cuantitativo de fases
- Medición precisa de parámetros reticulares (parámetros de celda)
- Caracterización de texturas
- Investigación de microdeformaciones (strain) y tamaño pequeño de cristalito.

La corrida de este programa requiere de dos ficheros de datos, uno que contenga el patrón de difracción de rayos-X experimental y otro con los parámetros estructurales iniciales y los comandos de refinamiento. Los patrones de difracción para la fase tetragonal con alto contenido en Lantano, se obtuvieron con un tiempo de conteo de 10 segundos y un paso angular de 0.02° , en un intervalo de $2\theta = 14^\circ - 110^\circ$, y para las fases ortorrómbicas de alto contenido en Europio, se obtuvieron con un tiempo de conteo de 30 segundos y un paso angular de 0.02° , en un intervalo de $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$

La calidad del difractograma observado está dada por el bajo nivel de fondo, la resolución angular, la representatividad estadística de los conteos en cada paso y la suficiente amplitud del intervalo registrado. A su vez estos factores están relacionados con las características de la muestra y las condiciones de trabajo del difractor.

El fichero con el patrón experimental se designa con la extensión “.DAT” y puede tener formatos diversos. El formato más sencillo (INS = 0) tiene una estructura simple. La primera línea contiene tres datos: ángulo inicial, incremento (paso) y ángulo final. Estos valores son de 2θ , medido en grados. Las líneas siguientes, son las intensidades correspondientes al patrón punto a punto, comenzando por el valor asociado al ángulo inicial.

El fichero de “control de parámetros”, con extensión “.PCR”, contiene datos del experimento y la muestra, más las aproximaciones iniciales a los parámetros por determinar y los comandos para su refinamiento.

Un proceso de refinamiento implica editar un número de veces el fichero “.PCR” y correr en reiteradas ocasiones el programa de que se dispone. En las primeras corridas se refinan unos pocos parámetros que acercan *grosso modo* los cálculos al experimento, y luego gradualmente el ajuste se va haciendo más y más fino a medida que se refinan más y más parámetros instrumentales, cristalográficos y de la muestra.

La estructura típica de los ficheros “.PCR”, en su parte relativa a parámetros refinables, está organizada en unidades de dos renglones, uno a continuación del otro y relacionados entre sí. Tomemos a modo de ilustración la determinación de los parámetros reticulares en un cristal tetragonal (fase $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$). Deben refinarse a , b ($= a$) y c . Los ángulos α , β y γ son fijos e iguales a 90° . En el fichero de datos “.PCR”, esta parte del trabajo se organiza mediante dos líneas como las siguientes (del fichero PZT.PCR):

4.000	4.000	4.100	90.00	90.00	90.00
11.00	11.00	21.00	0.0	0.0	0.0

El primer renglón corresponde a los valores de los parámetros reticulares, en este ejemplo hemos puesto los valores iniciales correspondientes a la fase $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$.

La línea siguiente en PZT.PCR es de *códigos de refinamiento*. Aquí el investigador le ordena al programa que refine o no cada uno de los parámetros que han sido dados.

Los tres “ceros” (0.0) al final del renglón conforman la orden de no refinar ningún ángulo.

Los números distintos de cero organizan en cierto orden las incógnitas a refinar. También indican valores relativos de las variaciones numéricas a realizar.

Los primeros dígitos 1, 1 y 2 en nuestro ejemplo asignan el mismo número de orden “1” a los parámetros reticulares “ a ” y “ b ” y el número de orden “2” al parámetro “ c ”. Al ponerle el mismo código de orden a “ a ” y a “ b ”, se está decidiendo refinar estos dos parámetros simultáneamente. El refinamiento de “ c ” es independiente.

En la **Tabla 9** se muestra el fichero PCR utilizado para el refinamiento de las fases estudiadas.

Tabla 9. Fichero PCR para el compuesto La₂BaZnO₅

La.PCR

```

La2BaZnO5 (nombre de la fase) JPCDS No. 36-0519
! Files => DAT-file: La, PCR-file: La
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  5  1  0  0  0  0  1  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  0  0  0  1  0  1  1  2  1  0  1
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  1.540560 1.544300 0.5140 62.000 6.0000 0.7998 0.0000 90.00 0.0000
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  40 0.20 0.10 0.10 0.10 0.10 14.0000 0.0200 110.0000 0.000 0.000
!
  14 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.01241 11.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  65.511 -64.270 66.810 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
  31.000 41.000 51.000 0.000 0.000 0.000 0.000
-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 4.76
-----
La2BaZnO5
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  5 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 2242.11 0 5 0
!
! I 4/M C M <--Space group symbol
! Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
La1 LA 0.17415 0.67415 0.00000 0.17781 0.25000 0 0 0 0
  121.00 121.00 0.00 161.00 0.00
Ba1 BA 0.00000 0.00000 0.25000 0.47863 0.12500 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 151.00 0.00
Zn ZN 0.00000 0.50000 0.25000 0.30080 0.12500 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 171.00 0.00
O1 O 0.00000 0.00000 0.00000 0.67146 0.12500 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 181.00 0.00
O2 O 0.35140 0.85140 0.13520 0.67146 0.50000 0 0 0 0
  131.00 131.00 141.00 181.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.60721E-04 0.69594 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  21.00000 81.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
  0.081397 -0.022843 0.013199 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
  111.000 101.000 91.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma
  6.914903 6.914903 11.599044 90.000000 90.000000 90.000000
  61.00000 61.00000 71.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

En el fichero La.PCR la información precedida por un signo de admiración (!) son ignoradas por FULLPROF.

3.3.1. BREVE DESCRIPCIÓN SOBRE “LA.PCR”:

La línea (2) es para darle a *FULPROF* algunas informaciones generales sobre los cálculos a realizar. Presentan interés particular los siguientes parámetros. *JOBTYP* = 0: refinamiento DRX. *NPROF* = 5: perfil pseudo-Voigt. *NPHASE* = 1: una fases. *NBCKGD* = 0: refinar fondo (línea 8-9). *NEXCRG* = 0: sin regiones excluidas. *NORI* = 0: función de textura No. 1. *AUT* = 0: asignación automática de códigos de refinamiento.

La línea (3) le indica a *FULLPROF* los ficheros que debe crear como respuestas. Los parámetros dados en “La.pcr” son típicos.

La línea (4) comienza con información relativa a la radiación incidente sobre la muestra (monocromática en *pzt.pcr*). *BKPOS* es el origen para el polinomio del fondo. *WDT* indica el rango para el cálculo de perfiles, en unidades de H_k . *ASYLIM* o *RLIM* es el ángulo por debajo del cual se debe efectuar la corrección por asimetría de perfiles.

La línea (5) tiene al principio el número de ciclos de refinamiento a efectuar (*NCYCLE*) y algunos parámetros que gobiernan el proceso de ajuste (criterio de finalización y factores de relajación). Después viene el intervalo angular para los patrones calculados (*THMIN*, *STEP*, *THMAX*) y los parámetros *ALPSD* y *SENTO*, útiles para la corrección de área irradiada.

De la línea (7), las variables *ZERO*, *SYCOS* y *SYSIN* caracterizan errores sistemáticos de corrimiento de los picos. Cada una va acompañada por su código de refinamiento.

Las líneas (8-9) presentan los coeficientes del desarrollo polinomial del fondo y sus códigos.

De la línea (11), *N* (o *NAT*) = 5 es el número de tipos de átomos. Los tres números *PREF* son los índices de Miller de la familia de planos favorecida por la textura de la fase considerada. *NPRO* = 5 indica el perfil (pseudo-Voigt) de los picos de la presente fase, que puede diferir del general dado en la línea (2).

La línea (12) expresa el grupo espacial. Separar los operadores asociados a cada elemento generatriz.

Línea (13). Son (2 * *NAT*) líneas: *ATOM* = Identificación del tipo de átomo (hasta 4 caracteres). *NTYP* = Símbolo atómico, en mayúsculas y con posibilidad de poner la valencia de algunos cationes (4 caracteres). *X*, *Y*, *Z* = coordenadas atómicas fraccionarias. *BISO* = factor térmico isotrópico del átomo en cuestión. *N* = Ocupación del sitio (Multiplicidad de Wyckoff * ocupación relativa). Cada segunda línea en el campo (14) es para los códigos de *X*, *Y*, *Z*, *BISO* y *N*.

Línea (23): S = factor de escala, es una magnitud central para el análisis cuantitativo de fases. SHAPE1 (o GAM1) es el factor NA que aparece en la definición de η para calcular la forma de los picos si NPROF = 5. BOV es un factor térmico global (isotrópico, para todos los átomos). STR = parámetros para la determinación de microdeformaciones.

Línea (25): U, V, W : parámetros del ensanchamiento instrumental de los picos. Si NPROF = 5, X es el parámetro NB en la definición de η . Los otros parámetros se emplean en la determinación de microtensiones y tamaño pequeño de cristalita siguiendo las indicaciones en *FULLPROF.INS*.

Línea (27): Parámetros reticulares.

Línea (29): PEF son los parámetros $G1$ y $G2$ de la función de textura. ASY son factores para caracterizar la asimetría de los picos.

Los valores de los parámetros que se presentan en “La.pcr” corresponden a la corrida final del refinamiento del patrón experimental. Con esos datos, *FULLPROF* converge al primer ciclo.

3.3.2. ESTRATEGIA DE REFINAMIENTO

Los programas para refinamiento de Rietveld incluyen generalmente el cálculo de diversas magnitudes que caracterizan la fiabilidad de los resultados obtenidos.

Para cada parámetro que se refina, se calcula su desviación estándar. De la teoría de errores, se sabe que esta cantidad describe la precisión alcanzada en la determinación de la magnitud considerada. Los algoritmos para el cálculo de desviaciones estándar se basan en la dispersión de los puntos experimentales alrededor de los calculados en el modelo final del refinamiento y en la dependencia de las intensidades teóricas respecto del parámetro en cuestión. *FULLPROF* y otros programas reportan a la salida, junto al valor final de cada parámetro refinado, su desviación estándar.

Por otro lado, se consideran varios indicadores de la validez global del refinamiento. Los más difundidos son los “factores de desajuste” R , descritos en el capítulo 2, “2.3.4.9. Factores de Confiabilidad”.

En las ecuaciones anteriores, w_i, y_i e y_{ci} mantienen sus significados ya conocidos, las I_k son intensidades integrales, N es el número de puntos medidos en el patrón y M la cantidad de parámetros refinados.

Los indicadores R se emplean más por tradición que por su validez estadística. Valores elevados de este parámetro son indeseables, pero no siempre una R pequeña significa un buen refinamiento. Por ejemplo, entre dos trabajos casi iguales, pero uno con mayor nivel de fondo que el otro, la mayor R corresponderá al de fondo bajo. R_B y R_F son criterios importados de la cristalografía de monocristales. R_p tiene una definición simple y fácil de interpretar a simple vista. R_{wp} es el indicador más representativo desde el punto de vista matemático, ya que su numerador es el residuo S_y que se minimiza en el proceso de ajuste numérico.

Un indicador que gana paulatinamente en importancia es la “bondad de ajuste” S , equivalente a la raíz del indicador estadístico χ^2 . Una fórmula para su cálculo es:

$$S = \left\{ \frac{S_y}{(N - M)} \right\}^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

S debe resultar pequeño, aunque no demasiado. Un valor de 2 es insatisfactoriamente alto, pero si se tiene una S muy por debajo de 1 tampoco es bueno. Un valor de S en el entorno de 1.3 ó menor se considera satisfactorio.

Un importante problema que se relaciona con la fiabilidad de las investigaciones estructurales por Rietveld es el de la selección de una adecuada secuencia de refinamiento y la determinación del mínimo global de S_y . La dependencia de S_y respecto de las variaciones en los parámetros refinables (digamos x_i) es en general complicada, no lineal. No se debe intentar refinar muchos parámetros a la vez, con todos inicialmente lejos de sus valores óptimos. El refinamiento debe hacerse gradualmente, comenzando por los parámetros más estables e introduciendo oportunamente el ajuste de los parámetros cuyas variaciones pueden producir la divergencia del proceso, si no son tratados adecuadamente.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

En algunos mecanismos de interacción entre la materia y la radiación electromagnética, no hay intercambios de energía, si no únicamente una modificación de las características físicas de la radiación, como difracción, refracción y rotación óptica, pero los fenómenos en los que sí existe un intercambio de energía con la materia es cuando existe absorción y emisión de la energía de radiación electromagnética. Las técnicas espectroscópicas se basan en este fenómeno. Algunas de las técnicas espectroscópicas son la espectroscopia electrónica (UV-Visible), espectrofluorimetría, etc.

Todas trabajan bajo el mismo principio de que un material en determinadas condiciones, es capaz de absorber o emitir energía, la cual generalmente toma la forma de radiación electromagnética, sin embargo, también puede transformarse en ondas de sonido, partículas energéticas, etc.²⁹

Las técnicas espectroscópicas cubren diferentes intervalos de frecuencia del espectro electromagnético. Aunque muchas técnicas espectroscópicas se han desarrollado especialmente para aplicarse en materiales moleculares, éstas encuentran muchas aplicaciones para estudios de materiales cristalinos. La espectroscopia da información a nivel atómico molecular. Dependiendo de la concentración de los elementos que conforman al material, los defectos, las impurezas y pequeñas variaciones de la estructura pueden pasar desapercibidas.

3.4.1. ESPECTROFLUORIMETRÍA.

Basada en el fenómeno de la fluorescencia. Durante el proceso de excitación la mayoría de los átomos en las moléculas afectadas adquieren tanto energía vibracional como electrónica. Tienden principalmente a caer en estados vibracionales más bajos, a través de colisiones. Si el proceso se detiene en un nivel electrónico de singulete, las moléculas podrán regresar a su estado basal al irradiar un fotón. La radiación emitida tiene menos energía por fotón que la radiación de excitación. La fluorescencia también se presenta en los espectros atómicos, tanto en las regiones del ultravioleta-visible, como en la de rayos-X.

Los espectros que se obtienen de la fluorescencia de un material **Fig. 30**, generalmente consta de muchas bandas o líneas, ya que representan todas las transiciones que se dan en la molécula pueden caer en estados vibracionales más bajos a través de colisiones, deteniéndose en un nivel electrónico de singulete o triplete antes de producir la radiación.

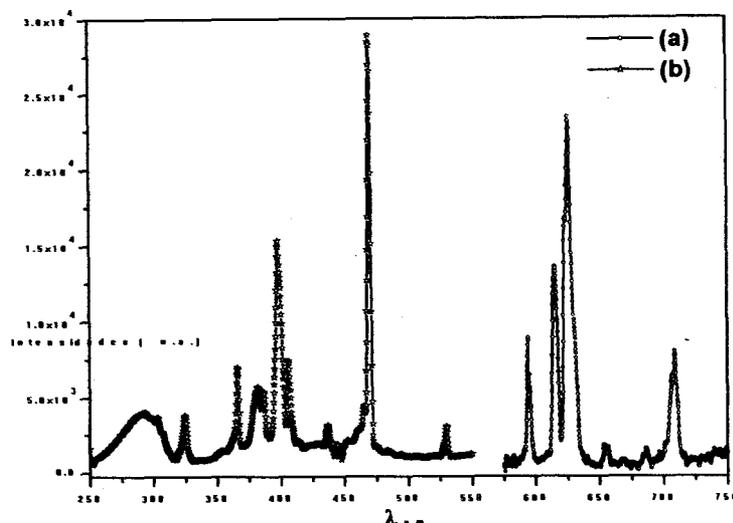


Figura 30. Ejemplo de espectros de emisión de fluorescencia (a) y el de excitación (b). Para el ión Eu^{3+} en $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$.

El espectro luminiscente siempre tiene una longitud de onda más larga (energía inferior) que la radiación excitante. El arreglo experimental que se utilizó se muestra en la Fig. 31.

La caracterización inicial de un material luminiscente consiste básicamente en obtener sus espectros de excitación y emisión. Estos aspectos se obtienen mediante un dispositivo experimental denominado espectrofluorímetro.

Las mediciones espectroscópicas se llevaron a cabo en cada una de las muestras en forma de pastillas cilíndricas de 10mm de diámetro y 2mm de espesor.

El montaje experimental para obtener los espectros de emisión y excitación; consiste en una fuente de luz (lámpara de Xe, Oriol de alta presión), como fuente de excitación de los iones Eu^{3+} presente en los compuestos que son colocados en un sistema al vacío y conectado a un criostato (Air Products) modelo que es capaz de alcanzar temperaturas de 16K (a través de un ciclo de compresión de He), la luz de excitación pasa a través de un monocromador (Oriol MS257) de emisión, rejillas de difracción y una lente condensadora colocadas antes de la muestra, posteriormente a ella, tenemos otra lente condensadora que incide sobre un monocromador-espectrógrafo (SPEX 1681B), finalmente se tiene un detector de luz que consiste en un fotomultiplicador para la detección óptica conectado a un amplificador lock-in (E&GG 5210) y una fuente de poder (Keithley 247, Princeton Applied Research), los datos obtenidos son analizados en una computadora.

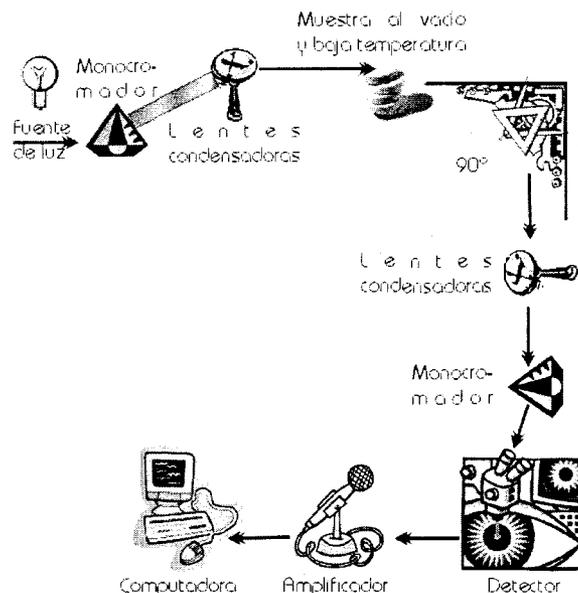


Figura 31. Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro.

La radiación fluorescente se emite en todas las direcciones por igual, debido a que se origina en la muestra y en principio puede ser observada desde cualquier ángulo. En la práctica se utiliza el ángulo de 90° , que es el más conveniente por diseño y economía del equipo.

En los sistemas de emisión y excitación, un sistema electromecánico sobre la rejilla de difracción permite el barrido sobre el espectro, dentro del intervalo de longitud de onda de 220 – 880 nm

La obtención de los espectros de emisión de las fases en estudio, se obtuvieron para la identificación de las principales transiciones presentes en el fenómeno de luminiscencia y como para la operación de cualquier espectrofluorímetro se debe conocer una longitud de onda conveniente para obtenerle, se utilizaron las λ observadas donde ocurre la máxima absorción, obtenida con anterioridad.

Al fijar la longitud de onda de excitación con el monocromador de excitación, el espectro de emisión se observa mediante un barrido a través del monocromador de emisión. La señal eléctrica del fototubo se procesa con un fotómetro y se presenta como una gráfica que indica la intensidad relativa de los espectros; sobre esta gráfica se miden las magnitudes del espectro y la señal integrada. A cada banda se le asigna el nivel energético en el que ocurre el salto correspondiente.

Los niveles son 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 595, 626, 709nm respectivamente y el nivel base es el 5D_0 , correspondientes al Europio trivalente, esta información se asigna a las bandas de este espectro. En la Fig. 32, se muestra un ejemplo de este tipo de espectro obtenido.

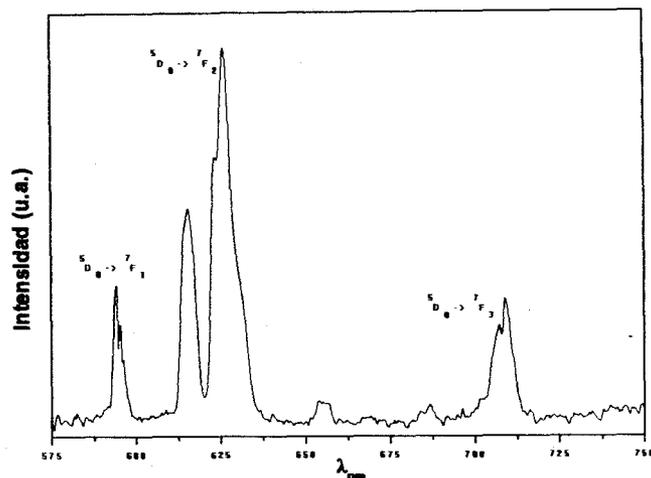


Figura 32. Espectro de emisión de LaEuBaZnO_5 , donde se observan las transiciones típicas del Eu^{3+} .

El espectro de excitación se registra de manera similar. La longitud de onda de la línea de emisión se fija en el monocromador de emisión y se realiza un barrido del monocromador de excitación sobre el intervalo de longitudes de onda deseado.

3.4.2. VIDAS MEDIAS DE LOS ESTADOS EXCITADOS.

Los datos obtenidos a partir de las mediciones de los tiempos de vida media de los estados excitados ayudan a la caracterización de un material y son importantes para detectar el tipo de aplicaciones que puede tener éste. Ejemplo de estos son: medios activos de radiación láser, como detectores de radiación ó en pantallas de televisión. Así mismo, la forma de la curva nos aporta datos sobre los procesos involucrados en el decaimiento de la luz y de la posible distribución de los cationes en la red³⁰.

La técnica utilizada para obtener las medidas de vida media es semejante a la empleada para medir los espectros de emisión y excitación. Se muestra un esquema del funcionamiento de esta técnica en la Fig. 33, y consta de los siguientes componentes fundamentales: fuente de luz pulsada (Laser YAG-Nd pulsado, Quanta Ray, Spectra physics HGR-RCG, con longitud de onda de 532nm y 355nm, correspondientes al 2º y 3º armónico), detección óptica y registro (los mismos para obtener los espectros de emisión y excitación).

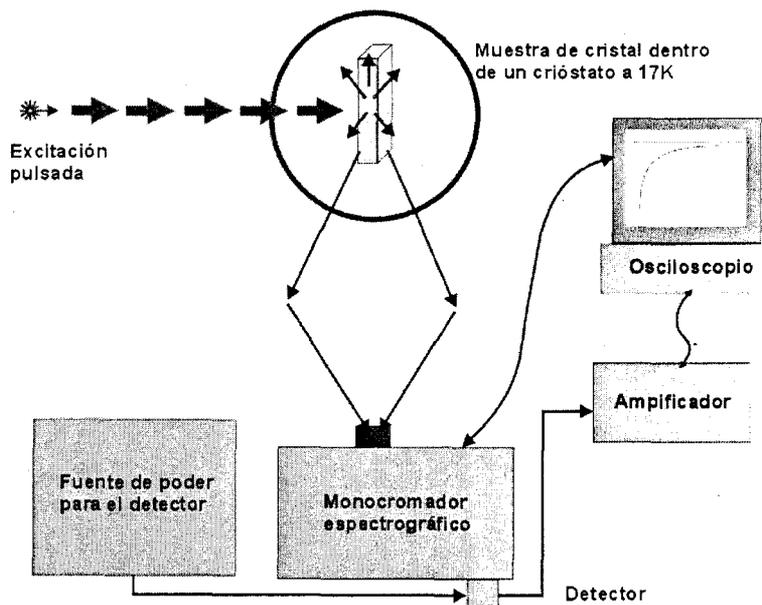
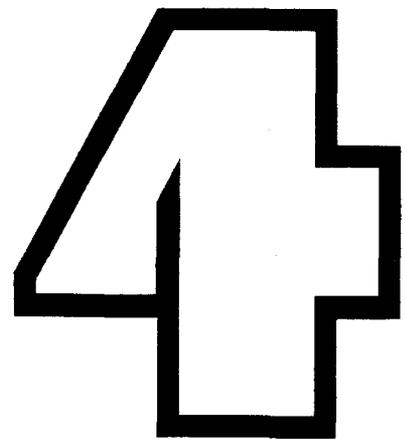


Figura. 33 Diagrama esquemático para la medición de vida media.

3.4.3. Bibliografía

-
- ²⁸ Rodríguez-Carvajal, J.: Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. Abstracts of the Satellite Meeting of the 15th Congress of the IUCr. Toulouse, France. (1990) 127
- ²⁹ Willard H., Instrumental Methods of Analysis. Wadsworth Publishing Company, cap 5 & 8, 1988
- ³⁰ Klaus D. Mielenz, Optical Radiation Measurements, Vol. 3, Academic Press, N.Y., 1982

© A P I T U L O ©



4.1. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR EL MÉTODO DE POLVOS Y POR MEDIDAS DE DENSIDAD.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos-X por el método de polvos, identificándose 3 zonas definidas a través de la línea del sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$. En la **Fig. 34** se representa un esquema del intervalo de composiciones en los que se obtuvieron ambas series de soluciones sólidas, el tiempo y la temperatura a la cual se llegó a las condiciones de equilibrio se describen en el capítulo 3, sección “3.1 Síntesis de los compuestos en el sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ ”, en la parte derecha del esquema se puede observar el intervalo de composiciones de la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ que existe hasta en un 70% en mol de Eu_2O_3 , los patrones de difracción que confirman la presencia de esta solución se aprecian en la **Fig. 35**. La siguiente región comprende un intervalo del 70% al 85% en mol de Eu_2O_3 , la cual, está conformada por una mezcla de ambas soluciones sólidas, por último, a la izquierda se observa un pequeño intervalo de la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ formada por más del 85% en mol de Eu_2O_3 los patrones de difracción correspondientes se observan en la **Fig. 36**.

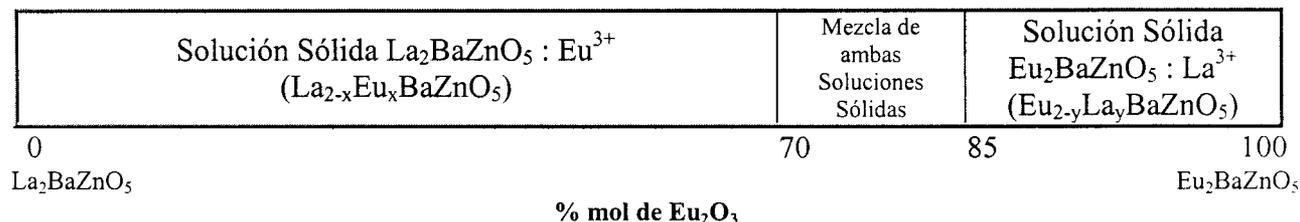


Fig. 34. Esquema descriptivo de formación de las soluciones sólidas en el sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

Para la identificación de la fase pura cuando $x = 0$, se utilizó el archivo JCPDS correspondiente para identificar cada uno de los máximos observados en el patrón de difracción; así mismo, para el seguimiento en la formación de la serie de composiciones obtenidas, cabe mencionar que para esta identificación el equipo de difracción de rayos-X cuenta con el software necesario.

El archivo JCPDS se presentó en la **Tabla 7**, del capítulo 3 sección “3.2.1. Difracción de rayos-X”.

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.

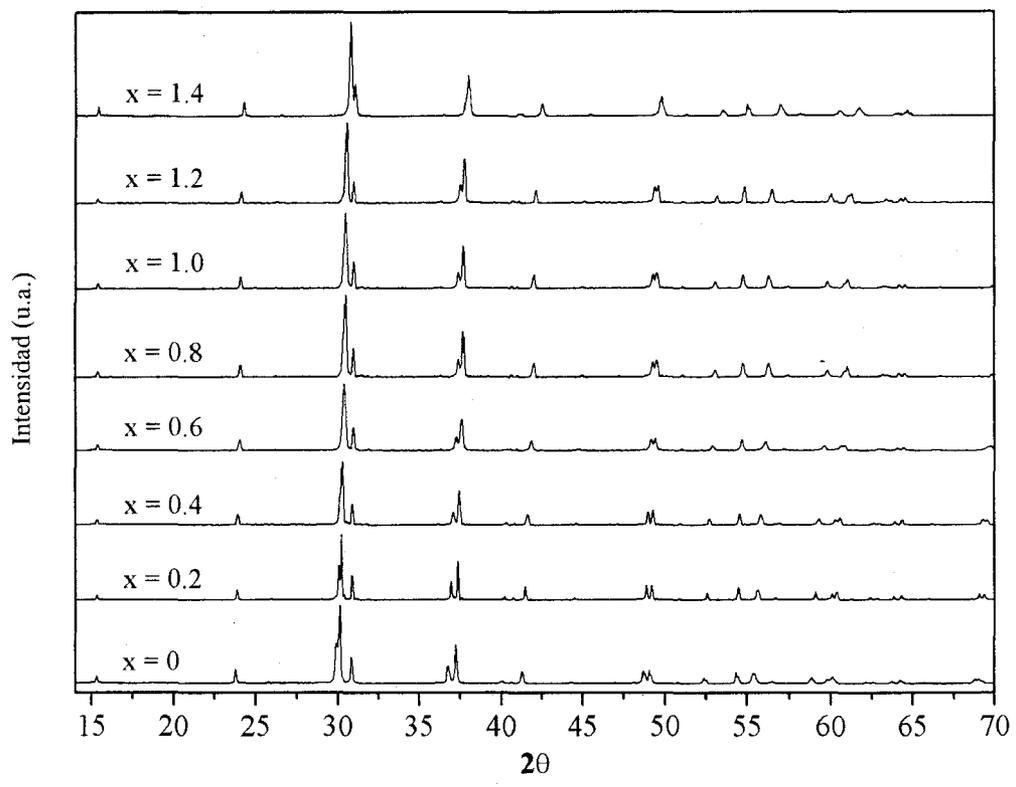


Figura35. Patrones de difracción de rayos-X de la solución sólida $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ con $x =$ mol de Eu_2O_3 .

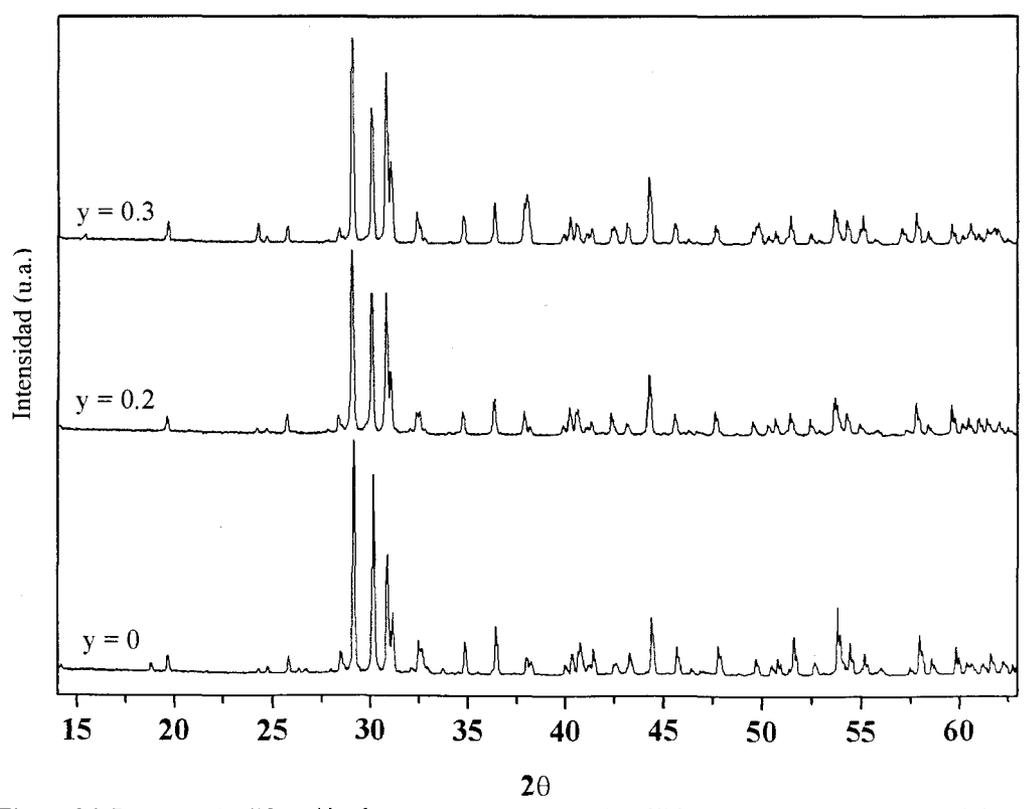


Figura36. Patrones de difracción de rayos-X de la solución sólida $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ con $y =$ mol de La_2O_3 .

La variación de los parámetros de celda en las soluciones sólidas a partir de los patrones de difracción de rayos-X obtenidos, se muestran a continuación.

Tabla 10. Parámetros de celda para la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

x	a Å	c Å	V Å ³
0.0	6.91484	11.59899	554.609
0.2	6.88747	11.58417	549.520
0.4	6.86065	11.57661	544.894
0.6	6.83714	11.56668	540.701
0.8	6.78130	11.54290	530.802
1.0	6.75650	11.53330	526.500
1.2	6.75650	11.53320	526.499
1.4	6.72744	11.52403	521.560

Tabla 11. Parámetros de celda para la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

y	a Å	b Å	c Å	V Å ³	P.M. (g/mol)
0.0	7.17634	12.53172	5.78936	520.648	586.627
0.2	7.19517	12.57202	5.80349	524.971	584.04
0.3	7.20059	12.5830	5.8091	526.333	582.73

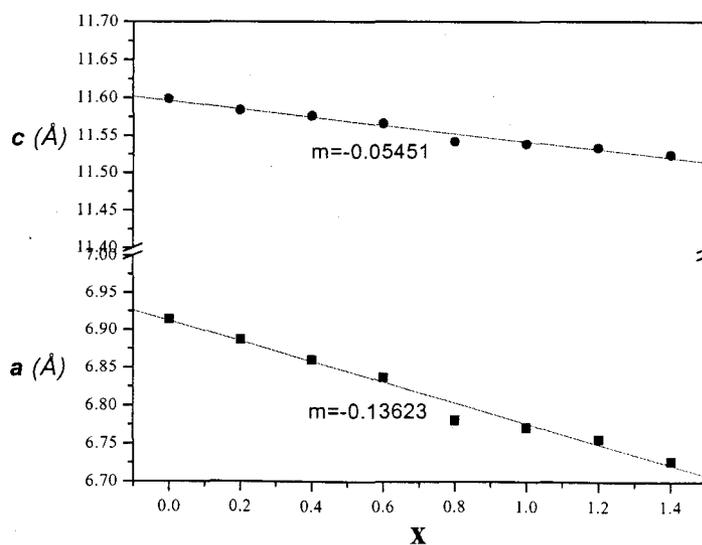


Figura 37. Parámetros de celda a y c para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

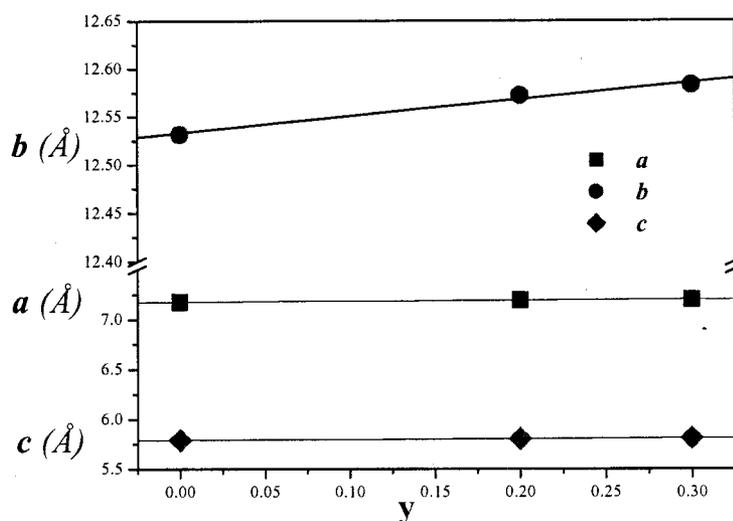


Figura 38. Parámetros de celda a , b y c para $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

La Fig. 38 muestra una disminución en los parámetros de celda con el aumento en el contenido del ión Eu^{3+} en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$, como el ión Eu^{3+} es menor (1.004\AA) que el ión La^{3+} (1.160\AA)³⁶, el volumen de la celda disminuye y el peso molecular aumenta. Se aprecia un decremento más significativo en parámetro a con respecto al parámetro c . Por otra parte, en la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ ocurre el efecto contrario, a mayor concentración del ión La^{3+} , los parámetros de celda aumentan al igual que el volumen de la celda. Se observa un incremento mayor del parámetro b con respecto a los parámetros a y c .

La siguiente tabla muestra los valores de densidad obtenidos experimentalmente y comparados con los valores calculados según la forma descrita en el capítulo 3 sección “3.2.2. Determinación de Densidades”, con el fin de definir los mecanismos de reacción propuestos para la formación de las soluciones sólidas obtenidas.

Tabla 12. Densidades teóricas y calculadas para la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

x	ρ_m (g/cm ³)	ρ_x (g/cm ³)	Δ
0.0	6.6600	6.7200	0.89
0.2	6.7133	6.8051	1.34
0.4	6.8495	6.8839	0.49
0.6	6.8352	6.9604	1.79
0.8	6.9792	7.0846	1.48
1	7.0793	7.1713	1.28
1.2	7.1605	7.2702	1.50
1.4	7.2419	7.3550	1.53

³⁶ R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32. (1976), p751-767

Tabla 13. Densidades teóricas y calculadas para la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

y	ρ_m (g/cm ³)	ρ_x (g/cm ³)	Δ
0.0	7.3158	7.4817	2.21
0.2	7.2683	7.3871	1.60
0.3	7.2391	7.3515	1.52

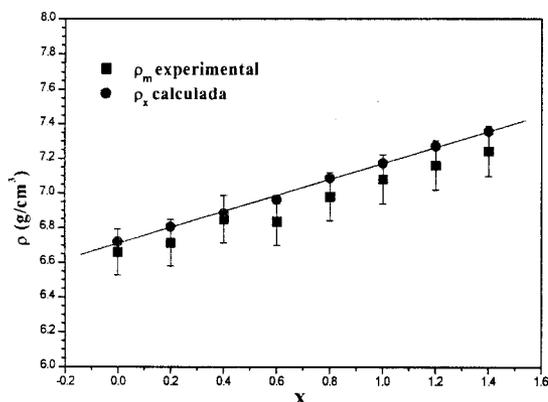


Figura 39. Densidades para la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

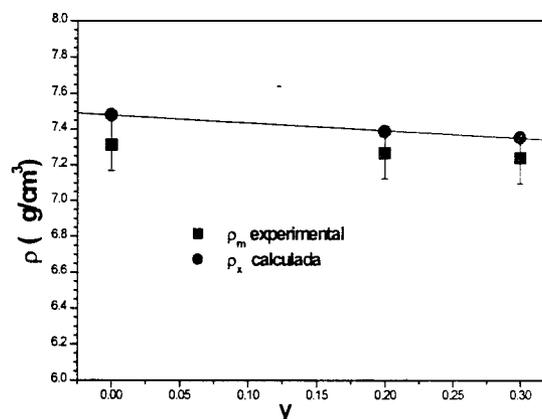
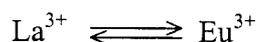


Figura 40. Densidades para la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

En la Fig. 39 se observa un incremento en el valor de la densidad correspondiente a la serie de solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ y en la Fig.40 un decremento en el valor de la densidad de la serie de solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$. Además, con estos valores de densidad y de acuerdo con la ley de Vegard* “los parámetros de una celda unitaria muestran un cambio lineal en función con la composición”, podemos proponer los mecanismos siguientes para las soluciones sólidas como:

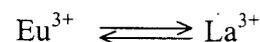
Para la primera solución sólida:



Con fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

En el intervalo $0 \leq x \leq 1.4$

Y para la segunda solución sólida:



Con fórmula $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

En el intervalo $0 \leq y \leq 0.3$

* 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.

4.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DE $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

La determinación y caracterización de los datos precisos de las estructuras cristalinas de cada uno de los especímenes de las soluciones sólidas obtenidas se determinaron a partir del ajuste de los respectivos patrones de difracción de rayos-X del polvo policristalino por el método de Rietveld.

A continuación se muestran los valores obtenidos en los refinamientos de las diferentes composiciones de las soluciones sólidas del sistema $\text{La}_2\text{BaZnO}_5 - \text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$. En el Anexo I se encuentran los patrones de difracción ajustados por el método de Rietveld de cada una de las fases.

Tabla 14. Datos Cristalográficos para la serie de solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$.

$\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ donde $0 \leq x \leq 1.4$	Colección de Datos y Análisis de Parámetros:	Constantes Cristalográficas:
Sistema Cristalino: Tetragonal	Radiación: $\text{CuK}\alpha$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Grupo espacial: $I4/mcm$	Filtro: Grafito	$Z = 4$
Grupo Puntual: $4/mcm$	Ángulo: $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$	
	Longitud de Onda: 1.5406 \AA	
	Temp. Aprox.: 296 K	

Tabla 15. Parámetros de celda de la fase tetragonal en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

x	$a = b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	P.M. (g/mol)
0	6.91484	11.59899	554.6058	560.53
0.2	6.88747	11.58417	549.5210	563.14
0.4	6.86065	11.57661	544.8938	565.75
0.6	6.83714	11.56668	540.7016	568.36
0.8	6.78132	11.54261	530.8019	570.98
1.0	6.77188	11.54143	529.1651	573.59
1.2	6.75650	11.53320	526.4939	576.20
1.4	6.72744	11.52403	521.5597	578.81

Tabla 16. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm

4.2.1. $x = 0$

$$\text{R-Bragg} = 4.58$$

$$\text{RF} = 3.60$$

$$\chi^2 = 2.48$$

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	X	y	z	$B(\text{Å}^2)$
La	8 h	0.17413	0.67413	0.00	0.228
Ba	4 a	0.0	0.0	0.25	0.509
Zn	4 b	0.0	0.5	0.25	0.315
O1	4 c	0.0	0.0	0.0	1.409
O2	16 l	0.35699	0.85698	0.1325	1.409

Tabla 16a. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm

4.2.2. $x = 0.2$

$$\text{R-Bragg} = 6.48$$

$$\text{RF} = 5.55$$

$$\chi^2 = 1.64$$

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	X	y	z	$B(\text{Å}^2)$
La	8 h	0.17409	0.67409	0.0	0.146
Eu	8 h	0.17409	0.67409	0.0	0.146
Ba	4 a	0.0	0.0	0.25	0.287
Zn	4 b	0.0	0.5	0.25	0.065
O1	4 c	0.0	0.0	0.0	1.621
O2	16 l	0.35135	0.85135	0.13386	1.621

Tabla 16b. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm
 4.2.3. $x = 0.4$

R-Bragg = 7.08
 RF = 5.88
 χ^2 = 1.35

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
La	8 h	0.17371	0.67371	0.0	0.047
Eu	8 h	0.17371	0.67371	0.0	0.047
Ba	4 a	0.0	0.0	0.25	0.047
Zn	4 b	0.0	0.5	0.25	0.469
O1	4 c	0.0	0.0	0.0	0.537
O2	16 l	0.35844	0.85843	0.13194	0.537

Tabla 16c. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm
 4.2.4. $x = 0.6$

R-Bragg = 7.52
 RF = 5.4
 χ^2 = 2.29

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
La	8 h	0.17409	0.67409	0.0	0.015
Eu	8 h	0.17409	0.67409	0.0	0.015
Ba	4 a	0.0	0.0	0.25	0.092
Zn	4 b	0.0	0.5	0.25	0.014
O1	4 c	0.0	0.0	0.0	2.292
O2	16 l	0.35795	0.85795	0.13230	2.292

Tabla 16d. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mc

4.2.5. $x = 0.8$

$$\text{R-Bragg} = 11.7$$

$$\text{RF} = 8.12$$

$$\chi^2 = 2.91$$

Posiciones atómicas para $\text{La}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
La	8 <i>h</i>	0.17425	0.67425	0.0	0.374
Eu	8 <i>h</i>	0.17425	0.67425	0.0	0.374
Ba	4 <i>a</i>	0.0	0.0	0.25	0.473
Zn	4 <i>b</i>	0.0	0.5	0.25	0.045
O1	4 <i>c</i>	0.0	0.0	0.0	0.456
O2	16 <i>l</i>	0.35639	0.86703	0.13442	0.456

Tabla 16e. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm

4.2.6. $x = 1.0$

$$\text{R-Bragg} = 4.34$$

$$\text{RF} = 4.16$$

$$\chi^2 = 2.26$$

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
La	8 <i>h</i>	0.17401	0.67401	0.0	0.109
Eu	8 <i>h</i>	0.17401	0.67401	0.0	0.109
Ba	4 <i>a</i>	0.0	0.0	0.25	0.093
Zn	4 <i>b</i>	0.0	0.5	0.25	0.459
O1	4 <i>c</i>	0.0	0.0	0.0	0.455
O2	16 <i>l</i>	0.35911	0.85911	0.13515	0.455

Tabla 16f. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm

4.2.7. $x = 1.2$

R-Bragg = 11.7

RF = 8.06

χ^2 = 2.89

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
La	8 h	0.17426	0.67426	0.0	0.364
Eu	8 h	0.17426	0.67426	0.0	0.364
Ba	4 a	0.0	0.0	0.25	0.472
Zn	4 b	0.0	0.5	0.25	0.042
O1	4 c	0.0	0.0	0.0	0.436
O2	16 l	0.36079	0.86079	0.13426	0.436

Tabla 16g. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ en I_4/mcm

4.2.8. $x = 1.4$

R-Bragg = 5.38

RF = 4.98

χ^2 = 3.75

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
La	8 h	0.17426	0.67426	0.0	0.123
Eu	8 h	0.17426	0.67426	0.0	0.123
Ba	4 a	0.0	0.0	0.25	0.098
Zn	4 b	0.0	0.5	0.25	0.408
O1	4 c	0.0	0.0	0.0	0.442
O2	16 l	0.35603	0.85603	0.12965	0.442

4.3. ESTRUCTURA CRISTALINA DE $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

Tabla 17. Datos cristalográficos para la serie de solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

$\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ donde $0 \leq y \leq 0.3$ Colección de Datos y Constantes Cristalográficas:
Análisis de Parámetros:

Sistema Cristalino:	Radiación: $\text{CuK}\alpha$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómico	Filtro: Grafito	$Z = 4$
Grupo espacial: $Pbmn$	Ángulo: $2\theta = 10^\circ - 110^\circ$	
Grupo Puntual: bmn	Longitud de Onda: 1.5406 \AA	
	Temp. Aprox.: 296 K	

Tabla 18. Parámetros de celda de la fase ortorrómica en la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

y	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	P.M. (g/mol)
0	7.17538	12.53105	5.78896	520.5146	586.627
0.2	7.19517	12.57202	5.80349	524.971	584.04
0.3	7.20059	12.5830	5.8091	526.333	582.73

Tabla 18a. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{Eu}_{2-y}\text{Eu}_y\text{BaZnO}_5$ en *Pbnm*

4.3.1. $y = 0$

R-Bragg	11.0
RF	6.41
χ^2	11.4

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
Eu1	4 c	0.12070	0.29343	0.25	1.778
Eu2	4 c	0.39725	0.07263	0.25	1.728
Ba	4 c	0.92342	0.90070	0.25	1.910
Zn	4 c	0.69081	0.64939	0.25	1.513
O1	8 d	0.18576	0.42233	-0.00734	1.372
O2	8 d	0.35113	0.22907	0.50354	1.174
O3	4 c	0.06897	0.09647	0.25	-0.486

Tabla 18a. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{Eu}_{2-y}\text{Eu}_y\text{BaZnO}_5$ en *Pbn*

4.3.2. $y = 0.2$

R-Bragg	11.0
RF	6.41
χ^2	11.4

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	x	y	z	B(Å ²)
Eu1	4 c	0.11634	0.29211	0.25	0.274
Eu2	4 c	0.39748	0.07426	0.25	0.114
La2	4 c	0.39748	0.07426	0.25	0.114
Ba	4 c	0.92679	0.901	0.25	0.147
Zn	4 c	0.68462	0.65	0.25	1.16
O1	8 d	0.15642	0.42354	-0.01572	1.125
O2	8 d	0.36237	0.23153	0.48886	1.125
O3	4 c	0.08817	0.10181	0.25	1.125

Tabla 18a. Factores de mérito y posiciones atómicas para $\text{Eu}_{2-y}\text{Eu}_y\text{BaZnO}_5$ en *Pbnm*

4.3.3. $y = 0.3$

R-Bragg	16.3
RF	13.8
χ^2	21.1

átomo	Multiplicidad, Posición Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B(Å ²)
Eu1	4 c	0.11977	0.29445	0.25	0.093
Eu2	4 c	0.39495	0.07387	0.25	0.116
La2	4 c	0.39495	0.07387	0.25	0.116
Ba	4 c	0.9288	0.9021	0.25	0.225
Zn	4 c	0.68979	0.64901	0.25	0.207
O1	8 d	0.18067	0.45734	-0.06824	1.259
O2	8 d	0.33794	0.22782	0.48099	1.349
O3	4 c	0.05490	0.10342	0.25	2.199

Con los datos obtenidos de los refinamientos por el método de Rietveld, se calcularon las distancias interatómicas para observar los cambios en el entorno de los cationes Eu^{3+} , así como el efecto causado con el incremento de éste sobre los poliedros de coordinación para el metal de transición (Zn), el alcalinotérreo (Ba) y en los mismos poliedros de las tierras raras (La y Eu).

4.4. CELDA $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

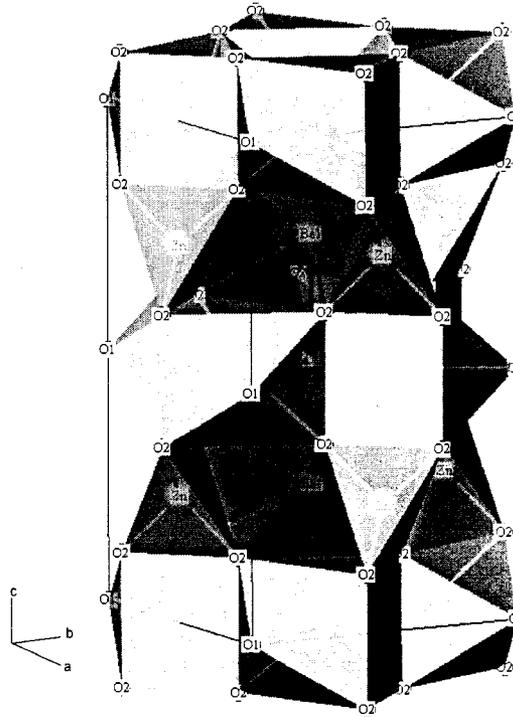


Figura 41. Celda unitaria $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

4.4.1.

Tabla 20. Distancias atómicas en el poliedro de coordinación metálico: Zn-O₄ en $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$.

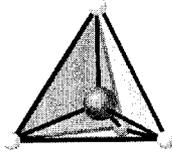


Figura 42. Poliedro metálico Zn-O₄

x	Zn-O(2) Å
0.0	1.964(7)
0.2	1.96(1)
0.4	1.91(1)
0.6	1.90(1)1
0.8	1.94(1)1
1.0	1.99(2)
1.2	1.85(1)
1.4	1.930(6)

4.4.2.

Tabla 21. Distancias atómicas en el poliedro de coordinación Ba-O₁₀.

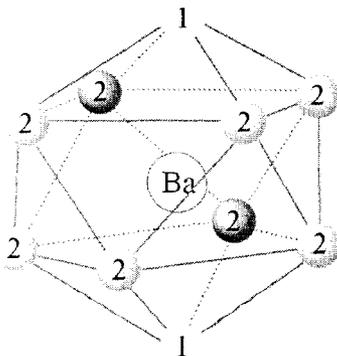


Figura 43. Poliedro alcalino térreo Ba-O₁₀

x	Ba-O(1) Å	Ba-O(2) Å
0.0	2.8997(0)	2.988(7)
0.2	2.8960(0)	2.94(1)
0.4	2.8941(1)	2.99(1)
0.6	2.8915(1)	2.97(1)
0.8	2.8856(1)	2.97(1)
1.0	2.8825(2)	2.93(2)
1.2	2.8828(1)	2.94(1)
1.4	2.8810(0)	2.949(6)

4.4.3. **Tabla 22.** Distancias atómicas en el poliedro de coordinación RE-O₈.

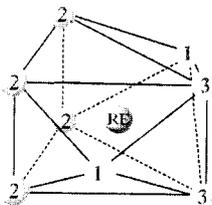


Figura 44. Poliedro RE-O₈

x	RE-O(1)	RE-O(2)	RE-O(3)
0.0	2.347(7)	2.686(7)	2.5554(9)
0.2	2.33(1)	2.72(1)	2.545(2)
0.4	2.38(1)	2.63(1)	2.538(2)
0.6	2.38(1)	2.63(1)	2.528(2)
0.8	2.31(1)	2.59(1)	2.506(2)
1.0	2.24(2)	2.65(2)	2.491(2)
1.2	2.39(1)	2.63(1)	2.495(2)
1.4	2.311(7)	2.590(6)	2.486(1)

4.5. CELDA Eu_{2-y}La_yBaZnO₅.

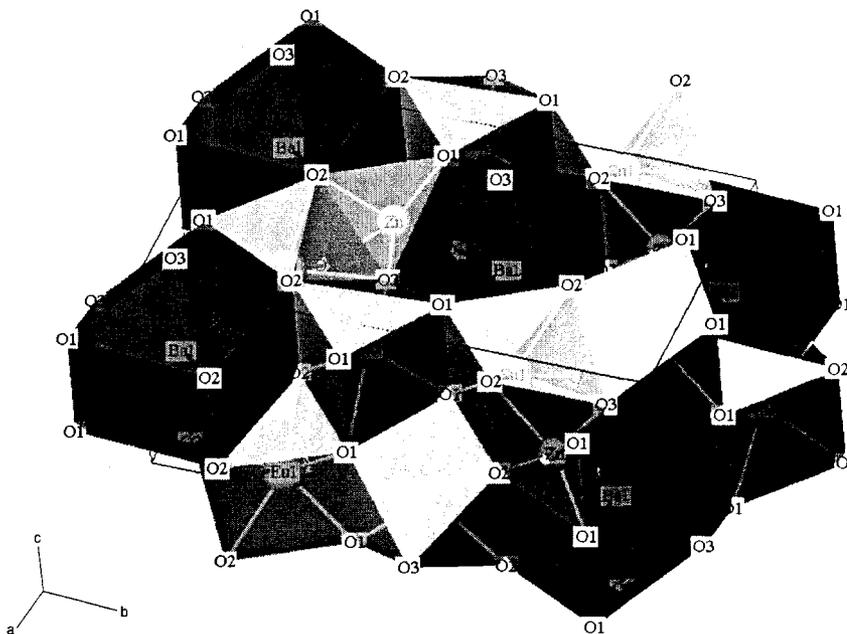


Fig. 45. Celda unitaria Eu_{2-y}La_yBaZnO₅

4.5.1. **Tabla 23.** Distancias atómicas en el poliedro de coordinación metálico Zn-O₅ en Eu_{2-y}La_yBaZnO₅.

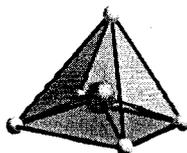


Figura 46. Poliedro metálico Zn-O₅

y	Zn-O(1) x 2	Zn-O(2) x 2	Zn-O(3)
0.0	2.08(1)	2.19(1)	1.97(2)
0.2	2.00(1)	2.15(1)	2.05(2)
0.3	2.02(2)	2.37(2)	1.86(3)

4.5.2.

Tabla 24. Distancias atómicas en el poliedro de coordinación Ba-O₁₁.

y	Ba-O(1) x 2	Ba-O(1) x 2	Ba-O(2) x 2	Ba-O(2) x 2	Ba-O(3) x 2	Ba-O(3)
0.0	3.19(1)	3.26(1)	3.04(1)	2.99(1)	2.8984(8)	2.86(1)
0.2	2.77(2)	2.38(2)	3.00(2)	3.03(2)	2.907(1)	2.68(3)
0.3	3.24(1)	3.38(1)	2.96(1)	3.06(1)	2.904(7)	2.77(2)

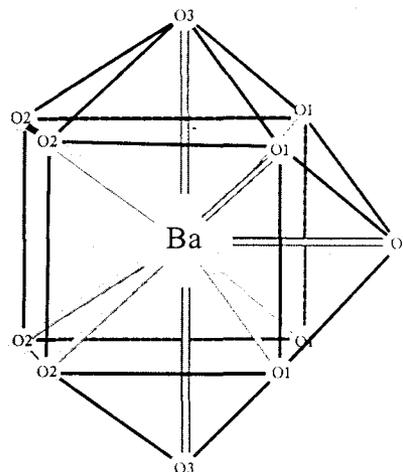


Figura 47. Poliedro alcalino térreo Ba-O₁₁

4.5.3.

Tabla 25. Distancias atómicas en el poliedro de coordinación RE-O₇ en Eu_{2-y}La_yBaZnO₅.

En el sitio 1.

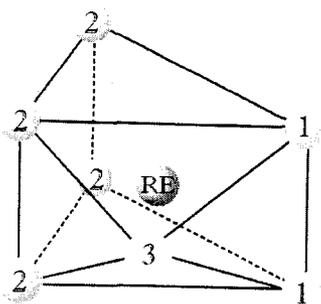


Figura 48. Poliedro RE-O₇

y	Eu-O(1) x 2	Eu-O(2) x 2	Eu-O(2) x 2	Eu-O(3)
0.0	2.25(1)	2.54(1)	2.23(1)	2.28(1)
0.2	2.72(2)	2.61(2)	2.19(2)	2.46(3)
0.3	2.27(1)	2.37(1)	2.39(1)	2.40(2)

En el sitio 2. RE = (Eu/La)

y	RE-O(1) x 2	RE-O(2) x 2	RE-O(2) x 2	RE-O(3)
0.0	2.45(1)	2.28(1)	2.41(1)	2.34(2)
0.2	2.39(2)	2.32(2)	2.38(2)	2.48(3)
0.3	2.30(1)	2.47(1)	2.42(1)	2.25(2)

4.6. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA TETRAGONAL $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq x \leq 1.4$).

La estructura se puede describir como una serie de capas alternadas de prismas trigonales bidentados formados por los iones de tierra rara con un número de coordinación ocho con los oxígenos vecinos (La/EuO_8), y una capa formada tanto con el poliedro de coordinación tetraédrica entre el metal de transición y los oxígenos vecinos (ZnO_4), como con el poliedro antiprisma tetragonal biapuntado conformado por una coordinación de diez del bario y los oxígenos vecinos, (BaO_{10}).

La simetría es descrita por el grupo espacial $I4/mcm$, donde los iones de La^{3+} son parcialmente substituidos por los iones Eu^{3+} a lo largo de la serie de solución sólida formada en este caso ocupando los sitios $8h$ ubicado en el centro del los prismas trigonales biapuntados formados por los oxígenos O(1) y O(2). El cuerpo del prisma trigonal lo forman los O(2) mientras que los O(1) se localiza en el origen de la celda unitaria, y completan así los dos vértices de las puntas del prisma. El efecto de la incorporación del Eu^{3+} en la red, que se incrementa con el valor de x , se refleja en el decremento del parámetro a por lo consiguiente en las distancias de enlace (La/Eu)O(1), que van desde un valor de 2.5554 \AA ($x = 0$) a 2.486 \AA ($x = 1.4$), así de esta forma los picos del prisma bidentado decrecen con el aumento en el valor de x . En cuanto a las distancias de enlace de (La/Eu)O(2) que forman el prisma trigonal, podemos observar que la variación no es significativa, por lo que el efecto principal se encuentra sólo en las puntas del mismo.

Con respecto al poliedro BaO_{10} , éste forma cadenas a lo largo del eje c unidas por el vértice formado con el O(1), y de acuerdo con los valores en la distancia Ba-O(1), observamos un decremento poco significativo tanto con el aumento en el valor de x como en el parámetro c .

Finalmente, el Zn^{2+} forma simplemente un tetraedro regular con una distancia de enlace que va de 1.85 a 1.99 \AA , como se observa en tabla correspondiente de distancias atómicas **Tabla 20**.

4.7. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA ORTORRÓMBICO $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq x \leq 1.4$).

La estructura ortorrómbica que pertenece al grupo espacial $Pbnm$, también presenta tres tipos de poliedros de coordinación: El Ba^{2+} ocupa un prisma cuadrangular triapuntado distorsionado; el Zn^{2+} en una pirámide de base cuadrada distorsionada en tanto que el Eu^{3+} se encuentra en dos sitios no equivalentes dentro de un prisma trigonal monodentado distorsionado. Uno de ellos se encuentra completamente ocupado por el Eu^{3+} con una coordinación de siete con los oxígenos vecinos, y el segundo sitio se encuentra parcialmente substituido por La^{3+} introducido en la red.

Para el prisma trigonal monodentado, el cuerpo está conformado por O(1) y O(2), y el O(3) completa el vértice de la punta del prisma. El poliedro resultante es irregular con valores variados en sus distancias de enlace Eu/La-O, los cuales se enlistan en la **Tabla 25**. Los prismas forman cadenas ondulantes a lo largo del eje c y la ondulación se da en la dirección del eje b , los poliedros se encuentran unidos por sus aristas, alternando sitios Eu(1) y Eu/La(2).

El poliedro BaO_{11} se encuentra unido por una de sus caras formando cadenas a lo largo del eje c , las cuales ondulan en la dirección del eje b , cabe mencionar que las cadenas se unen a través de las caras formadas por los vértices de los O(3).

4.8. ESPECTROSCOPIA

En la Fig. 49 y Fig. 50, se muestran los espectros de excitación en el que se observa la longitud de onda máxima adecuada para la excitación de los distintos compuestos obtenidos. La cual proporcionó la intensidad máxima de emisión fotoluminiscente.

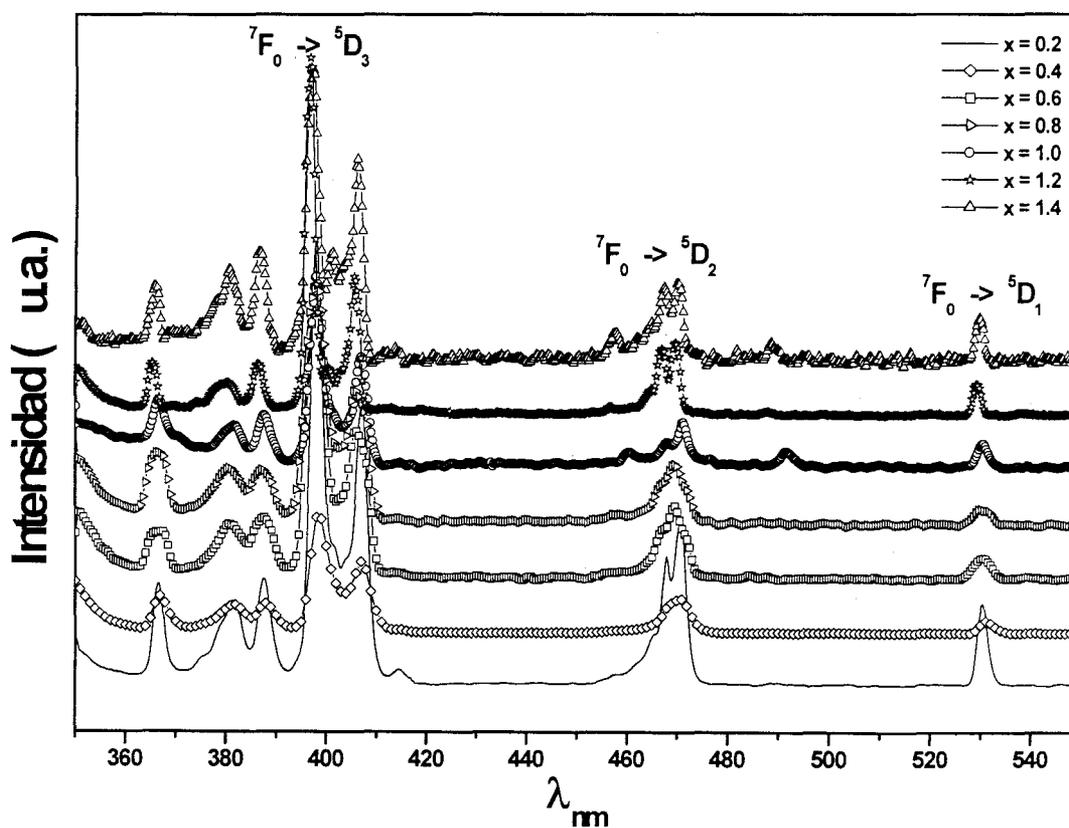


Figura 49. Espectros de excitación a 17K del ión Eu^{3+} en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$, obtenidos con una $\lambda = 705$ nm. Para todos los valores de x las transiciones electrónicas desde el estado base 7F_0 al excitado 5D_j pueden observarse claramente.

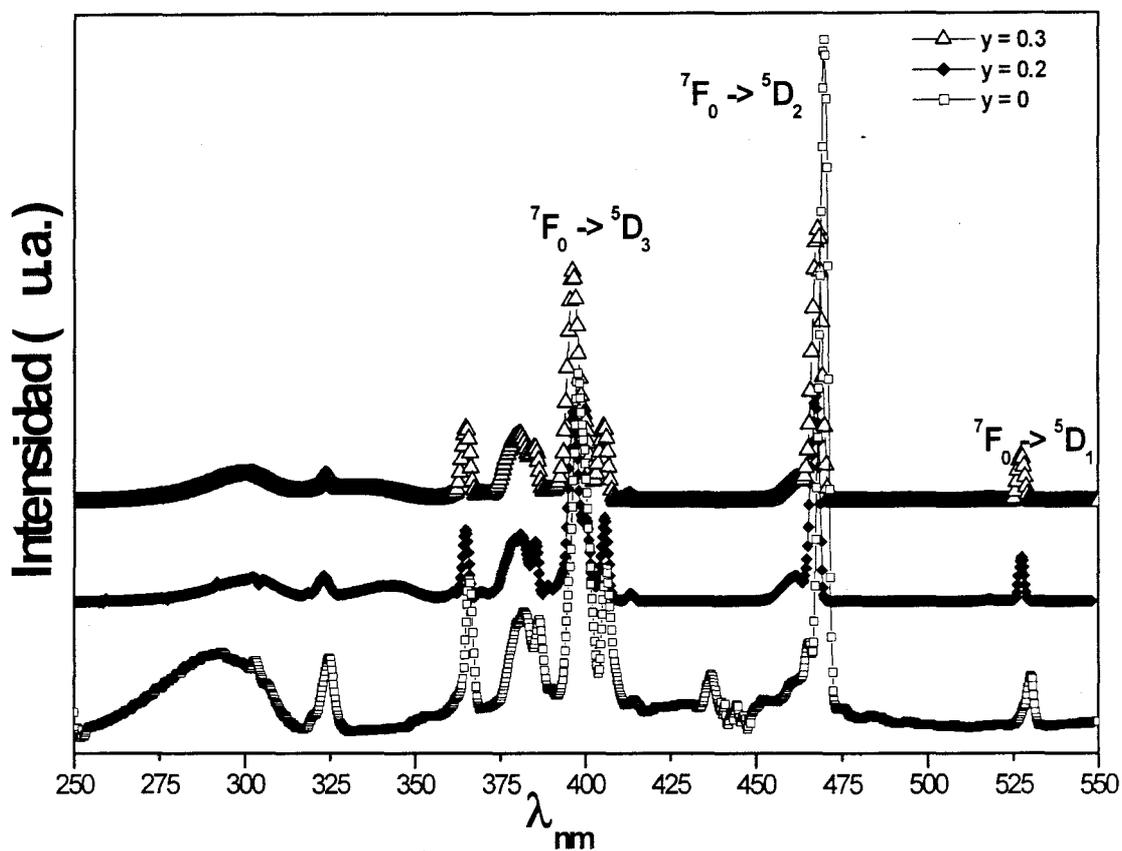


Figura 50. Espectros de excitación a 17K del ión Eu^{3+} en la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$, obtenidos con una $\lambda = 705 \text{ nm}$. Para todos los valores de x las transiciones electrónicas desde el estado base 7F_0 al excitado 5D_1 pueden observarse claramente.

En la Fig. 51 y Fig. 52, se presentan los espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos para los compuestos de las soluciones sólidas, $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ y $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$.

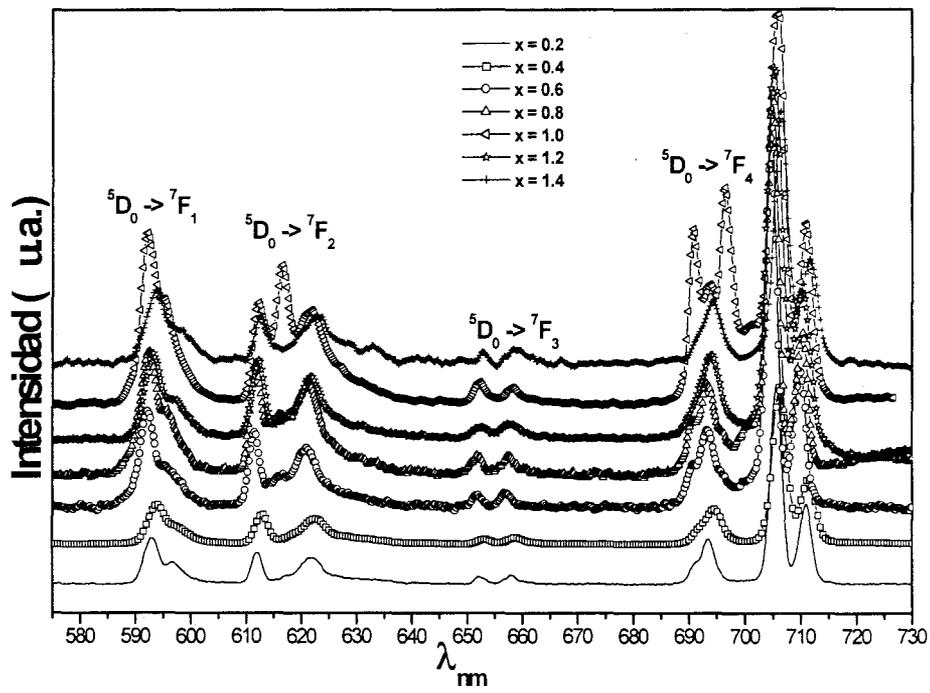


Figura 51. Espectro de emisión a 17K de serie de solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

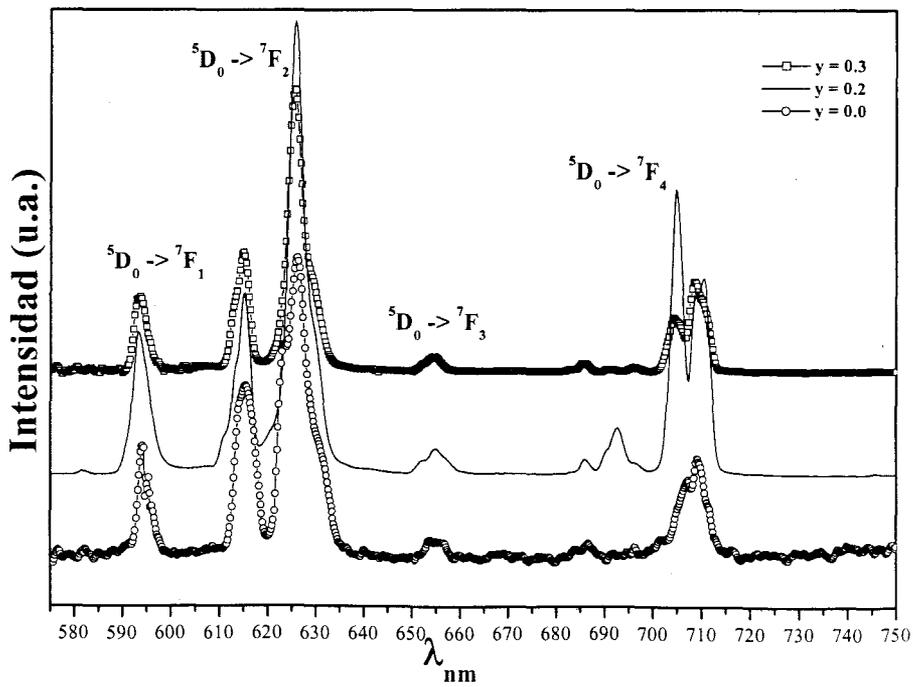


Figura 52. Espectro de emisión a 17k de la serie de solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

Los espectros (Fig. 51 y 52) muestran las emisiones características de los materiales que contiene Eu^{3+} en su red. En este caso se distinguen 4 grupos de bandas en 590nm, 615nm, 650nm, 709nm aproximadamente, las cuales corresponden a las transiciones radiativas entre los niveles electrónicos $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectivamente, del ión Eu^{3+} . Estos espectros son caracterizados por las transiciones fuerzas eléctrico dipolares tales como la emisión $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, la cual es sensible al ambiente local, y la transición magnético dipolar $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que es poco sensible a los cambios en el campo cristalino, pero la intensidad puede cambiar de un manera significativa de acuerdo a la simetría local en la que se encuentre el Eu^{3+} . El cambio relativo de la intensidad entre las dos transiciones es un indicio de que el Eu^{3+} está en una posición no centrosimétrica.

4.9. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA SERIE: $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el intervalo de composiciones en esta solución sólida es muy pequeño, sólo contando con tres especímenes de las cuales, el espectro de emisión obtenido en la fase $y = 0$, la emisión en la transición dipolo-eléctrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ es la más intensa, lo cual es de esperarse, como se describió anteriormente, debido a que el sitio del Eu^{3+} no presenta un centro de inversión. La emisión $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ muestra una pequeña resolución en estos componentes aislados. Estas observaciones están de acuerdo con la regla de selección de Judd-Ofelt. Esta regla establece que para un ión de tierra rara con un número impar de electrones, la transición $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ es prohibida; $J = 0 \leftrightarrow J' = \text{valor par}$ son débiles y $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ pueden ser fuertes²¹.

Cuando el ión La^{3+} reemplaza al ión Eu^{3+} (ión más pequeño) en el poliedro EuO_7 , se ha mencionado que prefiere hacerlo sólo en uno de los dos sitios posibles dentro de la red, por lo que al aumentar la concentración de lantano, los parámetros de red aumentan; en consecuencia, produce una distorsión en el sitio de red vecino que a su vez modifica las interacciones del campo cristalino. Y el efecto de la presencia de La^{3+} en la proximidad del poliedro EuO_7 puede influir en el incremento de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$). Este hecho puede ser corroborado al observar las características del espectro de emisión para $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ donde $y = 0.2$, el cual comparado con los valores observados en el compuesto $y = 0$ donde las líneas correspondientes son menores. Por otra parte cuando la concentración de La^{3+} se incrementa ($y = 0.3$), se observa que las intensidades del espectro de emisión se reducen relativamente a otras concentraciones.

Con lo que podemos decir de algún modo que, cuando los alrededores del Eu^{3+} (1), se ve afectado por la presencia del La^{3+} , la influencia del campo cristalino, también afectará la intensidad de las interacciones dipolo-magnéticas (MD).

4.10. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA SERIE: $\text{La}_{2-y}\text{Eu}_y\text{BaZnO}_5$.

En este caso se presenta un amplio intervalo en el límite de solubilidad, aceptando hasta un 70% en mol de Eu^{3+} , comparado con el 15 % máximo posible de La^{3+} en la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$. Del estudio cristalquímico sabemos que al intercambiar el La^{3+} por Eu^{3+} en el poliedro EuO_8 , se produce un decremento en las distancias de enlace Eu-O produciendo entonces un campo cristalino amplio por la posición del Eu^{3+} . Como en este caso sólo se tiene un solo sitio de red para el ión La^{3+} el campo cristalino se divide en los diferentes componentes aislados de forma muy bien resuelta para cada transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ donde no se observa el traslape de líneas debido a que sólo existe un centro posible en la red.

Como la concentración de x- Eu^{3+} aumenta, la intensidad de las líneas de emisión cambian y en este caso las transiciones debidas a las fuerzas en las interacciones eléctricas (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) y a las magnéticas (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) sufren un cambio significativo con respecto a la solución sólida anteriormente descrita **Fig. 53.** Y de la misma forma, se observa que existe una composición donde existe una mayor resolución y la máxima intensidad en las emisiones, siendo las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y la ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ donde se observa la mayor diferencia. Para grandes concentraciones no sólo la resolución decrece si no que también las intensidades disminuyen. De forma similar ocurre en la solución sólida de europio.

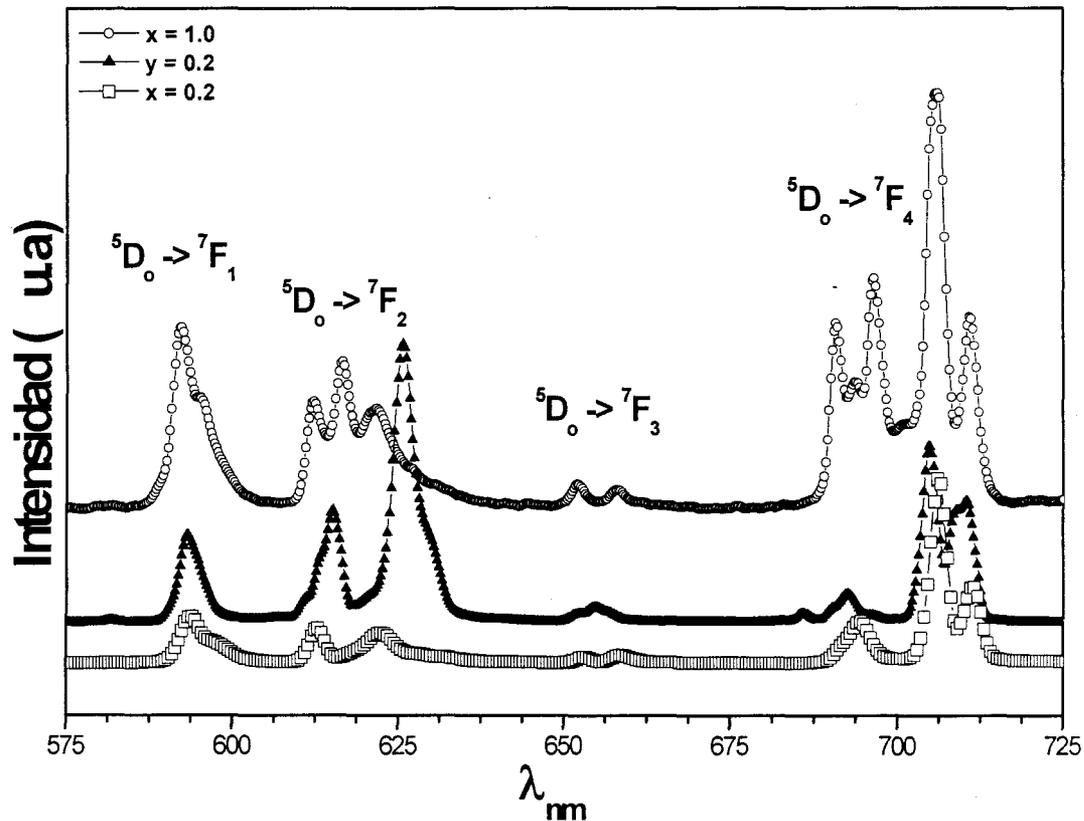


Figura 53. Comparación de los espectros de emisión del Eu^{3+} en las soluciones sólidas $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ con $y=0.2$, $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ con una concentración equivalente $x=0.2$ y $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ con $x=1.0$, concentración en la que se dan grandes cambios en el desdoblamiento e intensidad de los multipletes.

4.11. TIEMPOS DE VIDA MEDIA.

A continuación se muestran los ajustes de tipo $I = A_1 e^{-t/\tau_1}$ (decaimiento exponencial de primer grado) a las curvas de intensidad contra tiempo para las transiciones características ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ ($n = 1, 2, 4$) del Eu^{3+} (Fig. 54). La Tabla 26 presenta en resumen, los valores obtenidos de dichos ajustes. Cabe mencionar que con estos valores obtenidos y de acuerdo con la bibliografía, los materiales sintetizados se catalogan como fluorescentes cuyo tiempo de decaimiento se encuentra en un intervalo que va de los 10^{-9} s a los 10^{-3} s.

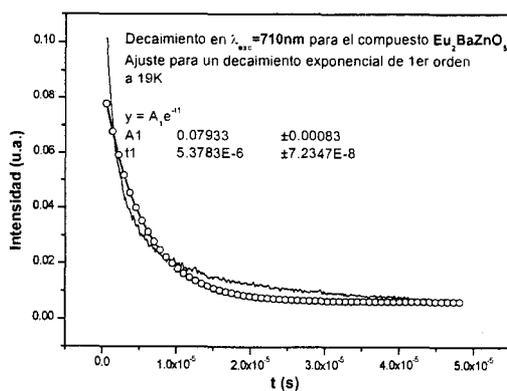
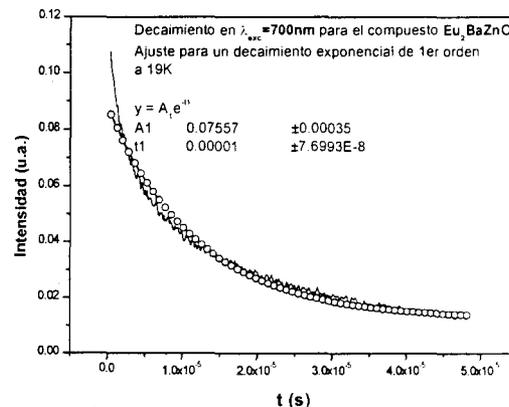
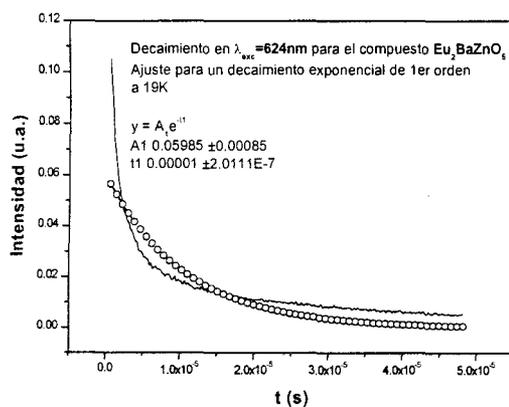
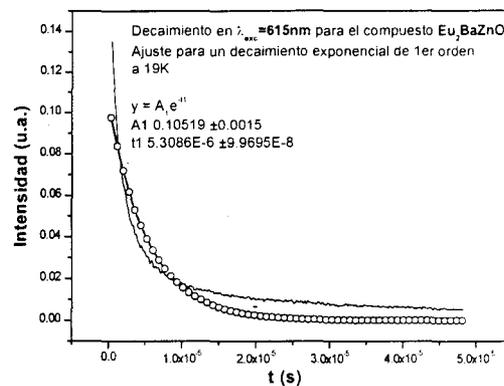
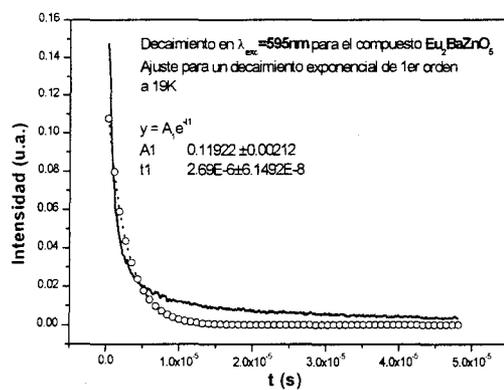


Figura 54. Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

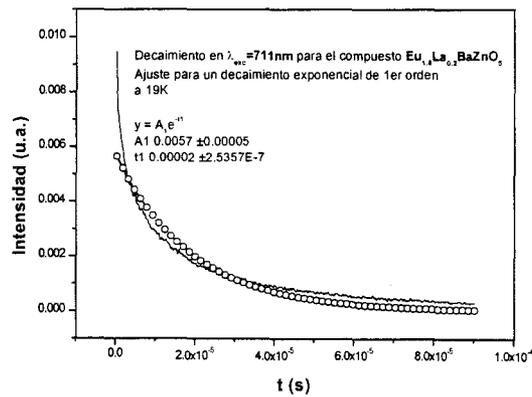
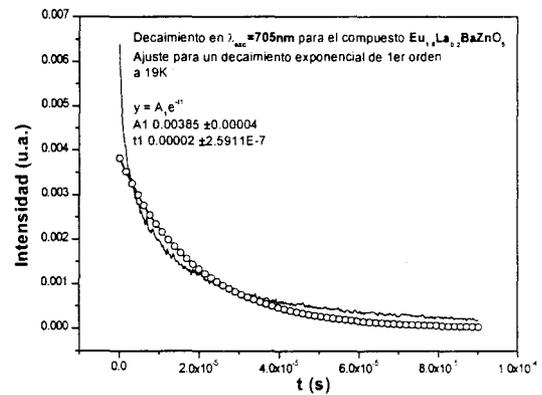
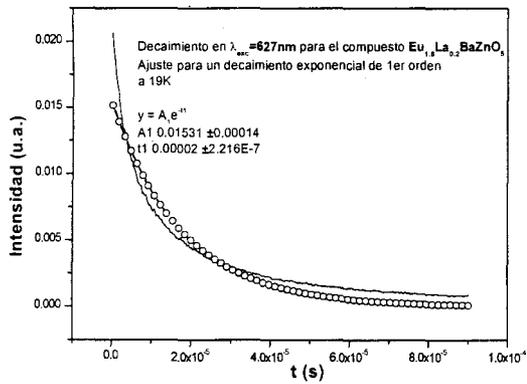
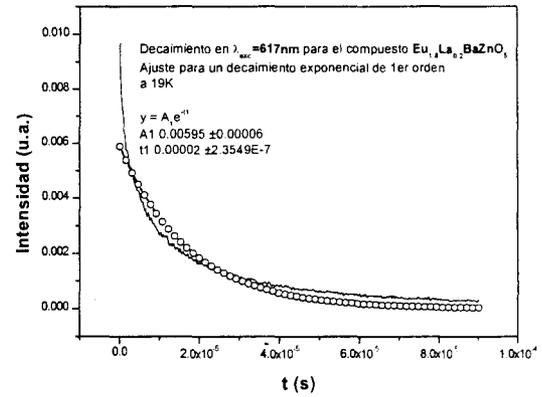
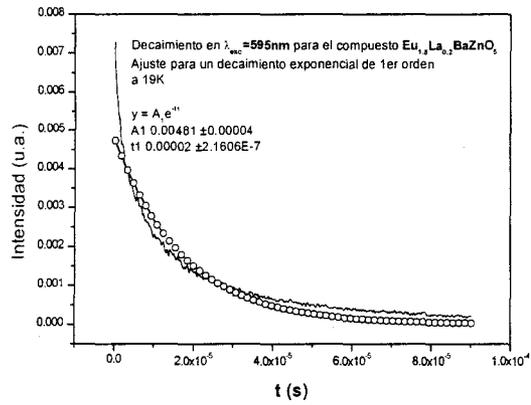


Figura 54a. Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$.

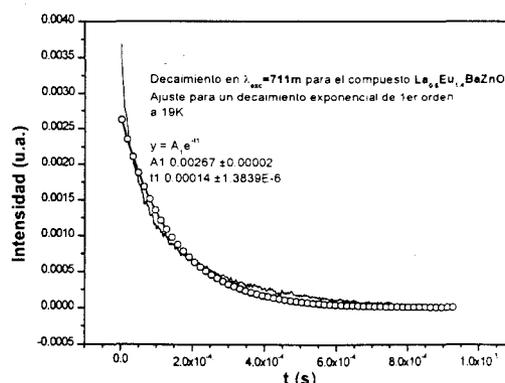
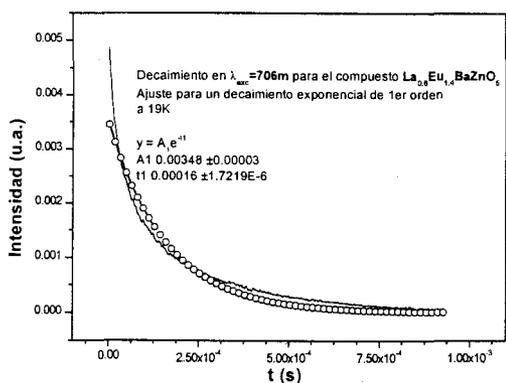
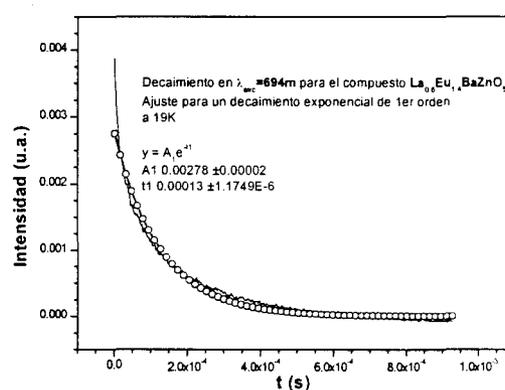
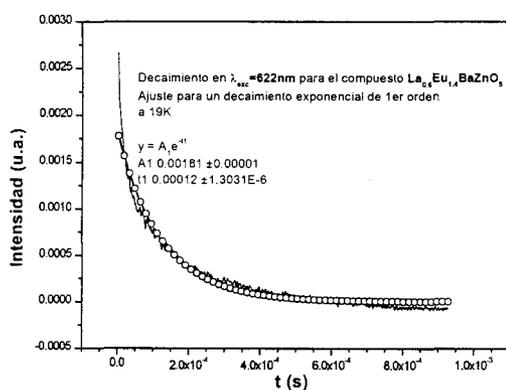
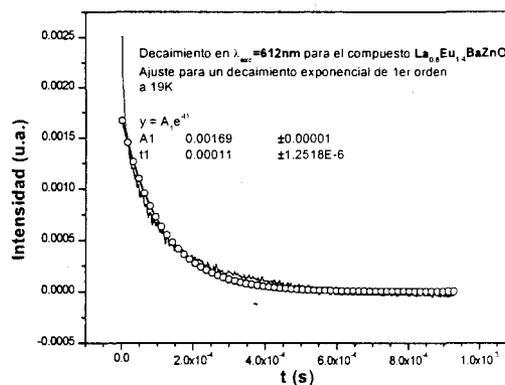
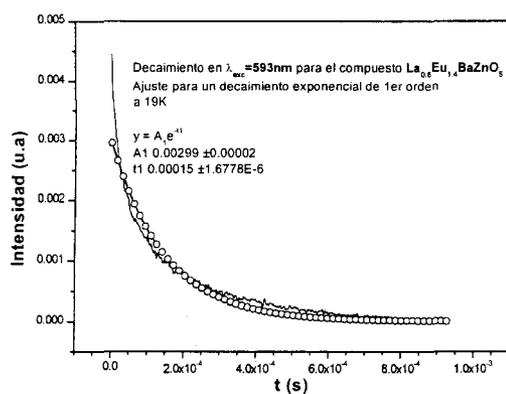


Figura 54b. Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$.

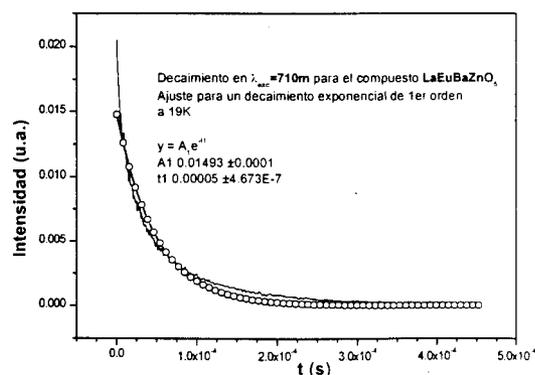
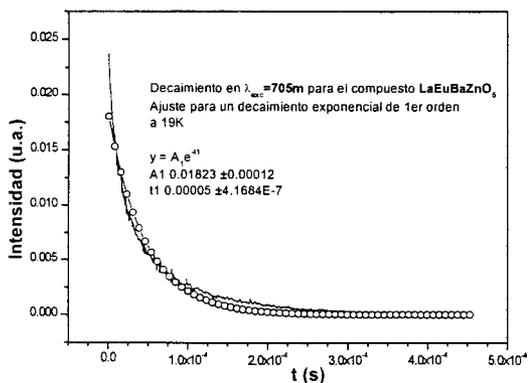
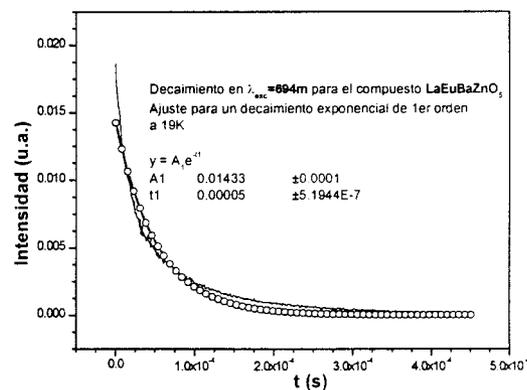
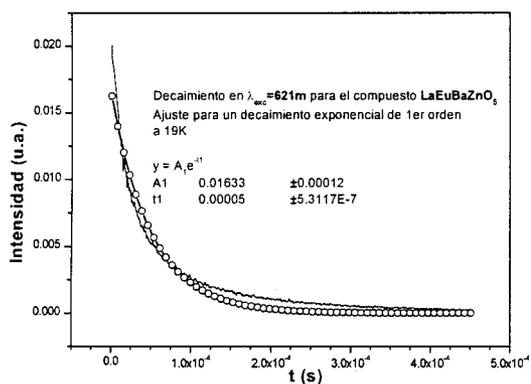
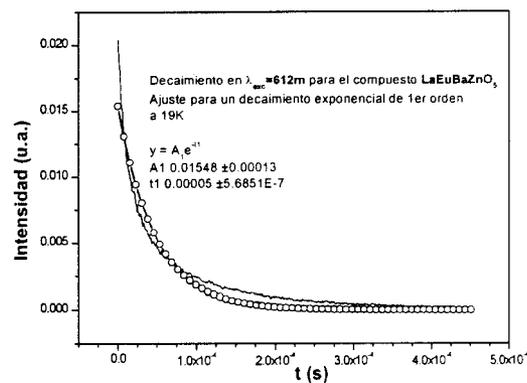
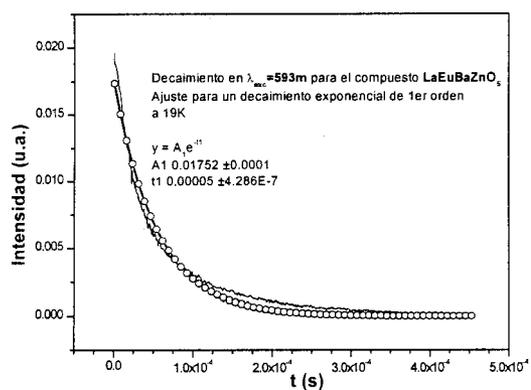


Figura 54c. Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto LaEuBaZnO_5 .

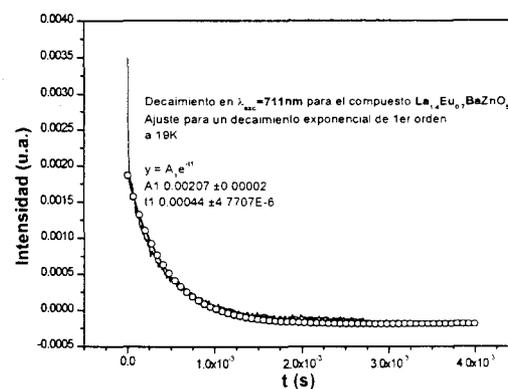
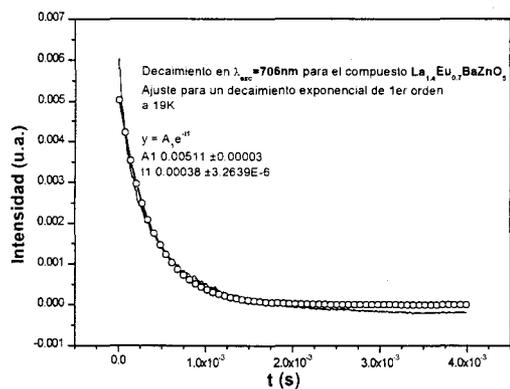
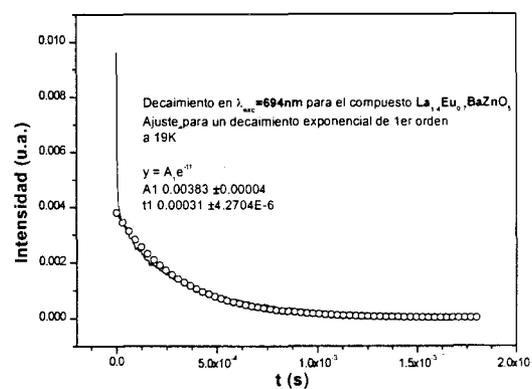
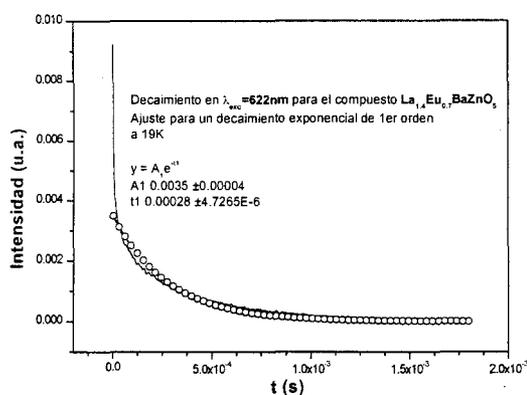
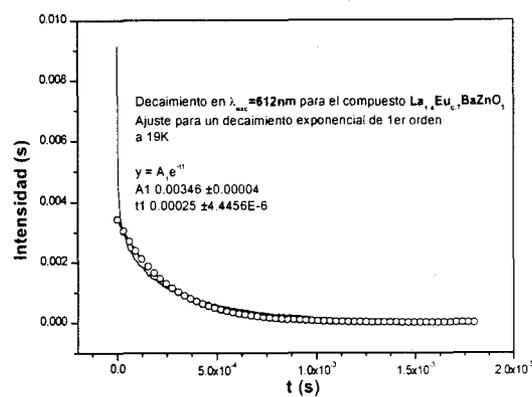
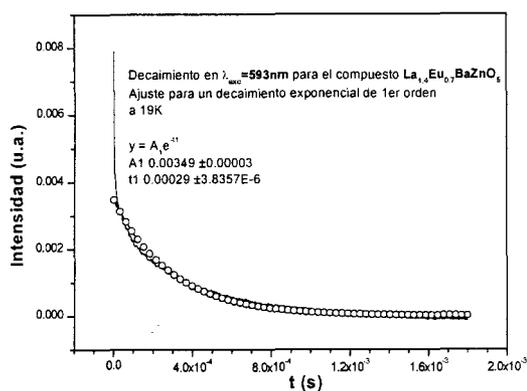


Figura 54d. Ajuste de las curvas de decaimiento exponencial para obtener los tiempos de vida media de las transiciones características en el compuesto $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{BaZnO}_5$.

Tabla 26. Valores obtenidos del ajuste para un decaimiento exponencial de 1er orden, para algunos especímenes en las soluciones sólidas obtenidas.

Eu ₂ BaZnO ₅		
$\lambda_{exc}(nm)$	A1(u.a)	t1(x10 ⁻⁶ s)
595	0.11922	2.7
615	0.10519	5.3
624	0.05985	10.0
700	0.07557	10.0
710	0.07933	5.4
Eu _{1.8} La _{0.2} BaZnO ₅		
$\lambda_{exc}(nm)$	A1(u.a)	t1(x10 ⁻⁶ s)
595	0.00481	20
617	0.00595	20
627	0.01531	20
705	0.00385	20
711	0.0057	20

La _{0.6} Eu _{1.4} BaZnO ₅		
$\lambda_{exc}(nm)$	A1(u.a)	t1(x10 ⁻⁶ s)
593	0.00299	150
612	0.00169	110
622	0.00181	120
694	0.00278	130
706	0.00348	160
711	0.00267	140
LaEuBaZnO ₅		
$\lambda_{exc}(nm)$	A1(u.a)	t1(x10 ⁻⁶ s)
593	0.01752	50
612	0.01548	50
621	0.01633	50
694	0.01433	50
705	0.01823	50
710	0.01493	50
La _{1.4} Eu _{0.6} BaZnO ₅		
$\lambda_{exc}(nm)$	A1(u.a)	t1(x10 ⁻⁶ s)
593	0.00349	290
612	0.00346	250
622	0.0035	280
694	0.00383	310
706	0.00511	380
711	0.00207	440

En los iones libres de tierras raras trivalentes, como el Eu^{3+} , las transiciones eléctrico dipolares son prohibidas por paridad (Regla de Laporte). Sin embargo, cuando dichos iones son incorporados en matrices sólidas, lo que se observa es que los espectros ópticos están dominados por transiciones de carácter eléctrico dipolar. La explicación a este fenómeno se debe a que los términos impares del campo cristalino mezclan estados de diferente paridad de modo que la prohibición se remueve. Desde el punto de vista de las vidas medias, que son proporcionales al inverso de la probabilidad de que una transición ocurra, lo que se espera es que al aumentar la simetría en torno a un lantánido trivalente, las transiciones eléctrico dipolares sean menos permitidas, o que su vida media aumente. Si por el contrario, la simetría en torno a uno de estos iones disminuye, la probabilidad de transición debería aumentar y, entonces, la vida media debería disminuir. Otro factor del que depende la vida media, es la concentración misma del ión de tierra rara. Como se dijo en la sección 2.3.10, a partir de cierta concentración crítica, la energía ganada por la absorción de luz, puede perderse de manera no radiativa (sin emisión de luz) por interacciones entre los mismos iones. Dicho de manera simple, esto se traduce en una mayor cantidad de canales de des-excitación, que se verá reflejado en una disminución de la vida media.

Si estos dos factores mencionados se toman en cuenta es posible explicar lo que se observó en los compuestos que se sintetizaron. El análisis se realizará primero comparando las vidas medias de ambas soluciones sólidas y después se profundizará en las diferencias específicas de cada una de ellas.

4.11.1. COMPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ y $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

Es evidente la diferencia en al menos un orden de magnitud de las vidas medias entre las soluciones sólidas $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ y $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$. Esta diferencia la podemos asociar al grupo puntual de simetría que ocupa el Eu^{3+} en cada solución sólida. C_{2v} en el caso de $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ y C_s en el caso de EuBaZnO_5 . Esta afirmación de carácter estrictamente cristalográfica, se confirma experimentalmente a través de los espectros de emisión en los que claramente se observa que la razón $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ es mayor a uno en el caso de la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ y menor a uno en el caso de la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$. Aunque este cociente permite una estimación gruesa del sitio de simetría, es efectivo para discernir entre sitios de mayor simetría en los que el cociente es pequeño y sitios asimétricos en los que dicho cociente tiende a crecer. En este caso la asimetría del grupo puntual C_s es mayor que la del grupo puntual C_{2v} .

4.11.2. ANÁLISIS DE LA SERIE $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

Como se mencionó con anterioridad la disminución en simetría y aumento en la concentración producen una disminución en la vida media. En este compuesto es precisamente lo que ocurre cuando la concentración del Eu^{3+} aumenta.

Hay un hecho notable asociado a la aparición de un mínimo para la composición LaEuBaZnO_5 . Este mínimo puede ser explicado a la luz de los resultados experimentales.

Si sólo estuviera presente el factor del aumento en la concentración del Eu^{3+} , lo que se observaría en el tiempo de vida media sería una disminución monotónica por la transferencia entre iones Eu^{3+} que se vería más favorecida en este supuesto. Sin embargo, el factor de simetría es el que da lugar al mínimo mencionado. Dos evidencias soportan esta afirmación; la primera, de carácter cristalográfico, se desprende de las distancias interatómicas en el poliedro de coordinación RE- O_8 . Es justo para dicha concentración en la que la distancia Eu-O(1) es mínima. La segunda evidencia, de carácter espectroscópico, la ofrece la gráfica entre las intensidades $P = (I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1))$ Fig. 55, que alcanzan un máximo para dicha concentración. Esta razón se asocia a la simetría y a la coordinación con el oxígeno. Así, para esta composición, hay una contribución adicional del campo cristalino que se ve reflejada en la disminución en el tiempo de vida media, o en el aumento de la probabilidad de las transiciones.

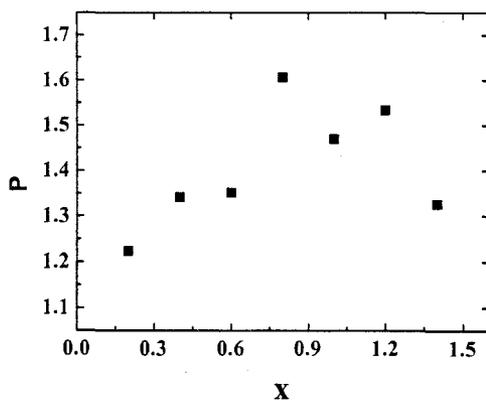


Figura 55. Razón de concentración P entre las intensidades $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

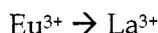
4.11.3. ANÁLISIS DE LA SERIE $\text{Eu}_{2-y}\text{Eu}_y\text{BaZnO}_5$

Al disminuir la concentración de Eu^{3+} la vida media se incrementa, aunque en principio la posición del Eu^{3+} se hace menos simétrica. Este hecho parece contradictorio pues la disminución en la simetría debería contribuir al aumento en la probabilidad de transición ó, dicho en términos de las vidas medias, esto debería contribuir a su disminución. De modo que se puede afirmar que para esta solución sólida el tiempo de vida más pequeño, está asociado a la mayor concentración de Eu^{3+} , pues se trata de un sistema altamente concentrado, en el que hay canales adicionales de pérdida de energía no radiativa, como se explico anteriormente.

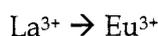
⊕ Δ P I T U L O ⊖

5

- En un trabajo previo se caracterizaron las fases obtenidas por difracción de rayos-X por el método de polvos y por medidas de densidad, los resultados se muestran en la Fig. 34 del capítulo 4.
- La densidad calculada y experimental, aumenta con el valor de x en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ (LE) y disminuyen con el valor de y en la solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ (EL).
- El mecanismo de formación de las soluciones sólidas apoyado en los valores de densidad es el de sustitución simple para ambas soluciones sólidas:



con fórmula: $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$



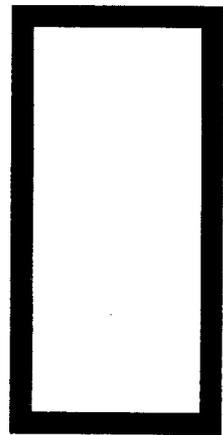
con fórmula: $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

- Se refinaron las estructuras de cada uno de los compuestos de las soluciones sólidas obtenidas por el método de Rietveld.
- De los datos cristalográficos, se observa que en la solución sólida: $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ donde $0.0 \leq x \leq 1.4$, la variación en los parámetros de red es inversamente proporcional al aumento en la concentración del catión Eu^{3+} que se introduce en la red, es decir, con el aumento de x . De manera similar, se observa un decremento en el valor de los parámetros de red con respecto al aumento en la concentración del catión La^{3+} que se introduce en la red, es decir, con el aumento de y , en la serie de solución sólida $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ donde $0.0 \leq x \leq 0.3$.
- La primera solución sólida (LE), pertenece al sistema tetragonal, grupo espacial I_4/mcm , la cual se describe a través de los poliedros de coordinación presentes en la red. El formado por la tierra rara y los oxígenos (LaO_8) en un prisma trigonal bidentado y los tetraedros formados por el metal de transición (ZnO_4).
- La segunda solución sólida (EL), pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial $Pbmm$, la cual se describe por los poliedros de coordinación presentes en la red, entre la tierra rara y los oxígenos (EuO_7) en un prisma trigonal monodentado y la pirámide de base cuadrada formada por el metal de transición (ZnO_5).
- Las tierras raras se encuentran dentro del poliedro trigonal bidentado en la estructura formando planos a lo largo del eje a y en el trigonal monodentado forman cadenas ondulantes a lo largo de la dirección del eje c .

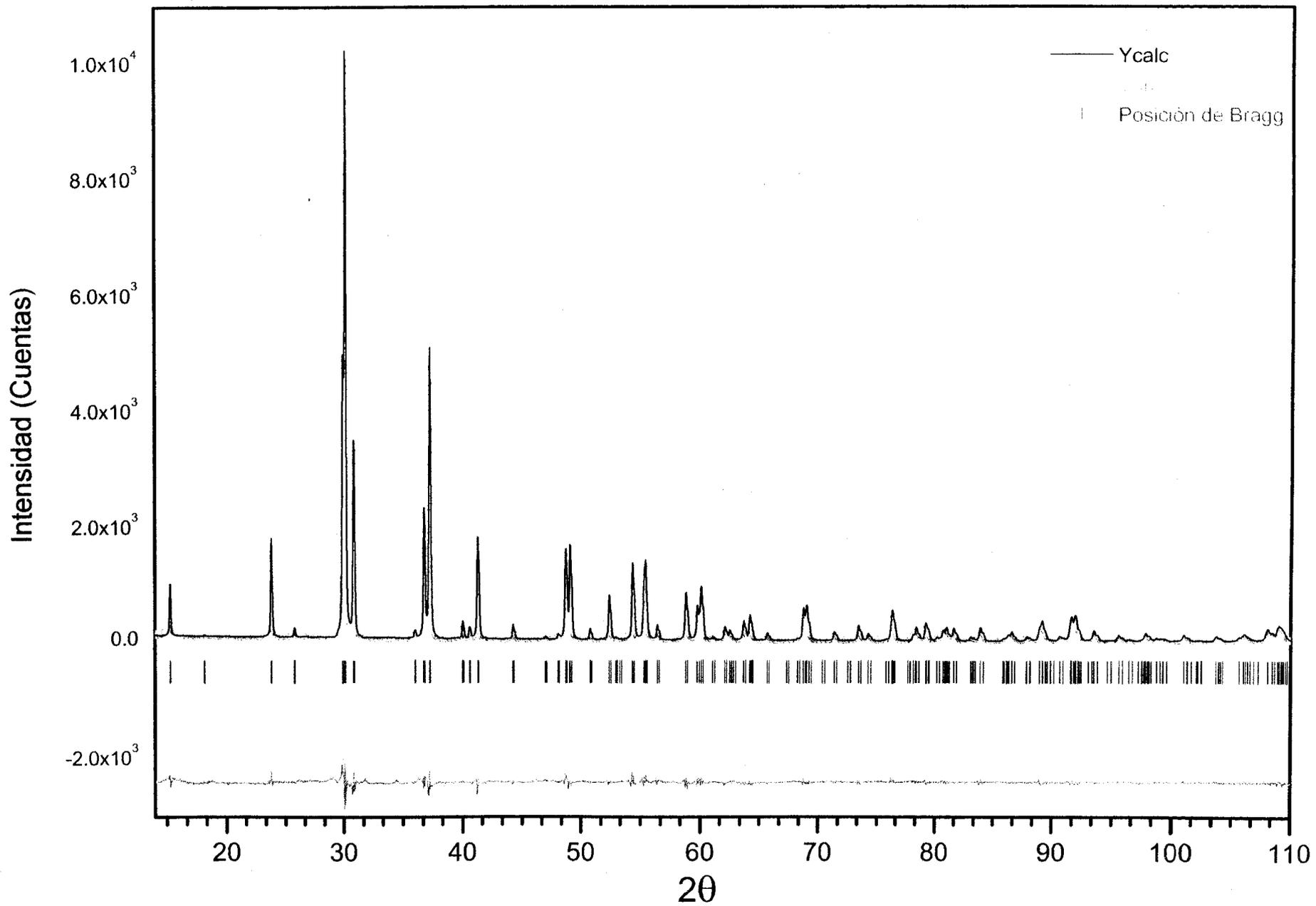
- En la primera de las series (LE) el Eu^{3+} ocupa un sitio cristalográfico y en la segunda (EL) ocupa dos sitios diferentes.
- De igual forma, con los datos obtenidos de los refinamientos observamos:
 - Una variación mayor en el plano a - b con respecto al observado en la dirección de c en la primera serie de solución sólida (LE), por lo que se ve reflejado en las distancias atómicas de los oxígenos en los poliedros de coordinación, que disminuyen su distancia entre el lantano y el oxígeno en esa misma dirección del plano a - b .
- Para el caso de la segunda serie de solución sólida (EL), se observa el mismo efecto, pero debido a la presencia de los lantanos en la red (un catión más grande), la variación aumenta en la dirección: b . Lo cual es reflejado en las distancias atómicas que presentan los oxígenos en los poliedros de coordinación con las RE y el catión del metal de transición.
- En las mediciones de las propiedades ópticas, se analizaron los correspondientes espectros de emisión y excitación de fluorescencia para cada uno de los compuestos en ambas soluciones sólidas. Se observó un gran número de líneas atribuidas a las transiciones de los niveles 5D_J ($J = 0,1,2$) \rightarrow 7F_J ($J = 1,2,3,4$).
- La estructura de las bandas observadas en los espectros de emisión y excitación depende del entorno de los iones Eu^{3+} dentro de cada una de las redes.
- Los resultados muestran una diferencia en los alrededores del Eu^{3+} en cada una de las estructuras.
- Estas diferencias se notan claramente en las transiciones típicas del Eu^{3+} : $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
- De la misma forma, se obtuvieron los datos de vida media para las transiciones más intensas de cada compuesto, y éstas van desde los 1.9×10^{-6} s, a los 440×10^{-6} s, siendo así compuestos catalogados en la literatura como materiales fluorescentes.
- Para la solución sólida (LE) existe un decremento en el tiempo de vida media con el aumento en la concentración de Eu^{3+} , lo cual a su vez señala una disminución en la simetría del sitio correspondiente, sin embargo existe un mínimo para la composición $x=1$, el cual se debe principalmente al factor de simetría asociado al poliedro de coordinación RE- O_8 en la que la distancia Eu-O(1) es mínima.
- En la solución sólida (EL) el tiempo de vida media se incrementa al disminuir la concentración de Eu^{3+} debido principalmente a la existencia de menos canales de pérdida de energía no radiativa, aún cuando el sitio se hace menos simétrico.

- Este trabajo propone la búsqueda de nuevos compuestos similares en los que se intercambien los elementos de tierras raras y/o de los metales de transición, para llevar a cabo un estudio de sus propiedades más amplio en función de la composición. Así, de esta manera, ampliar el conocimiento de la relación estructura-propiedades de este tipo de compuestos y así iniciar la búsqueda de su aplicación en procesos con aplicación tecnológica.
- Finalmente, cabe mencionar que de los resultados obtenidos en este trabajo, se han enviado para su publicación en revistas internacionales los cuales se muestran el Anexo II.

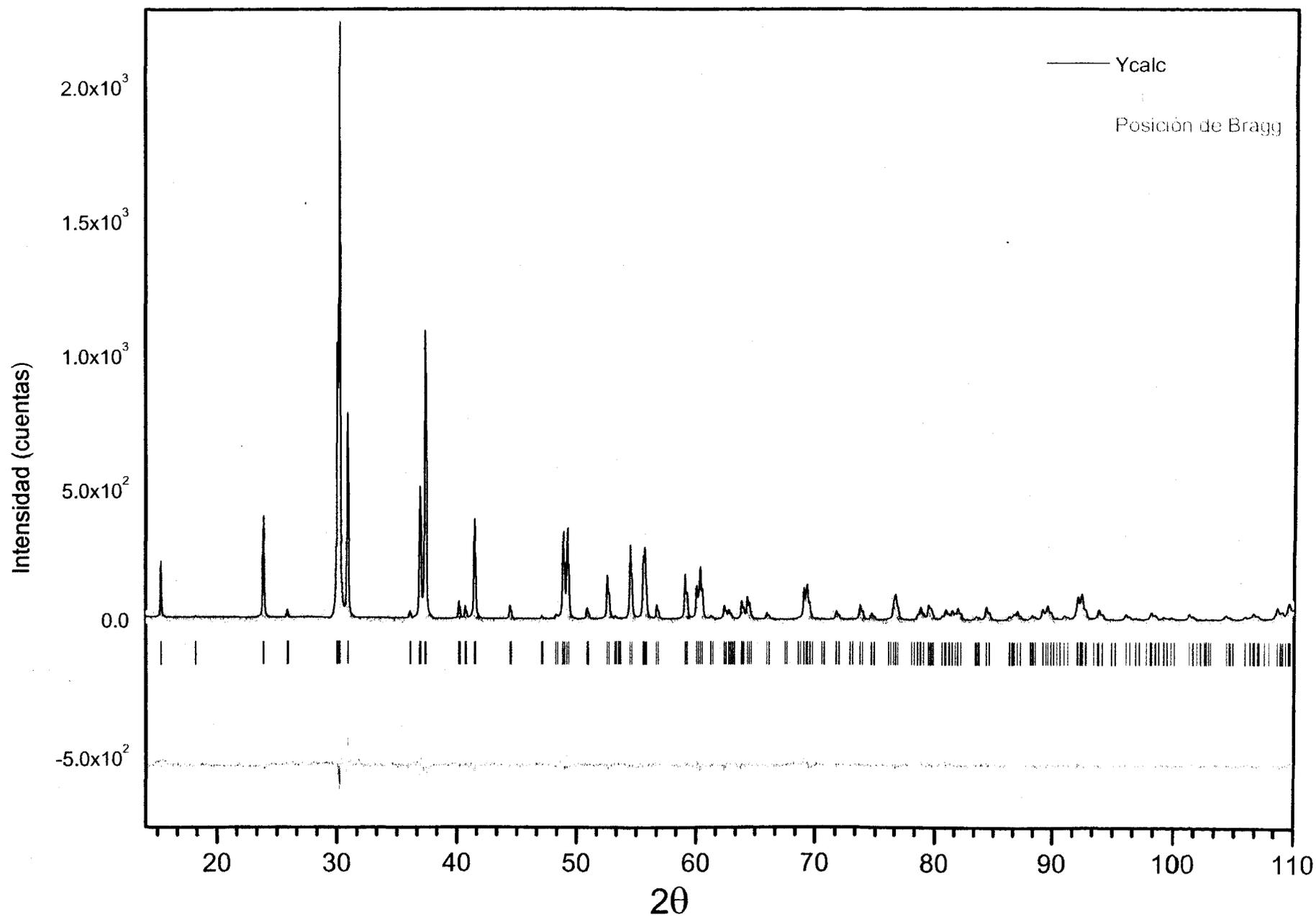
A N E X ①



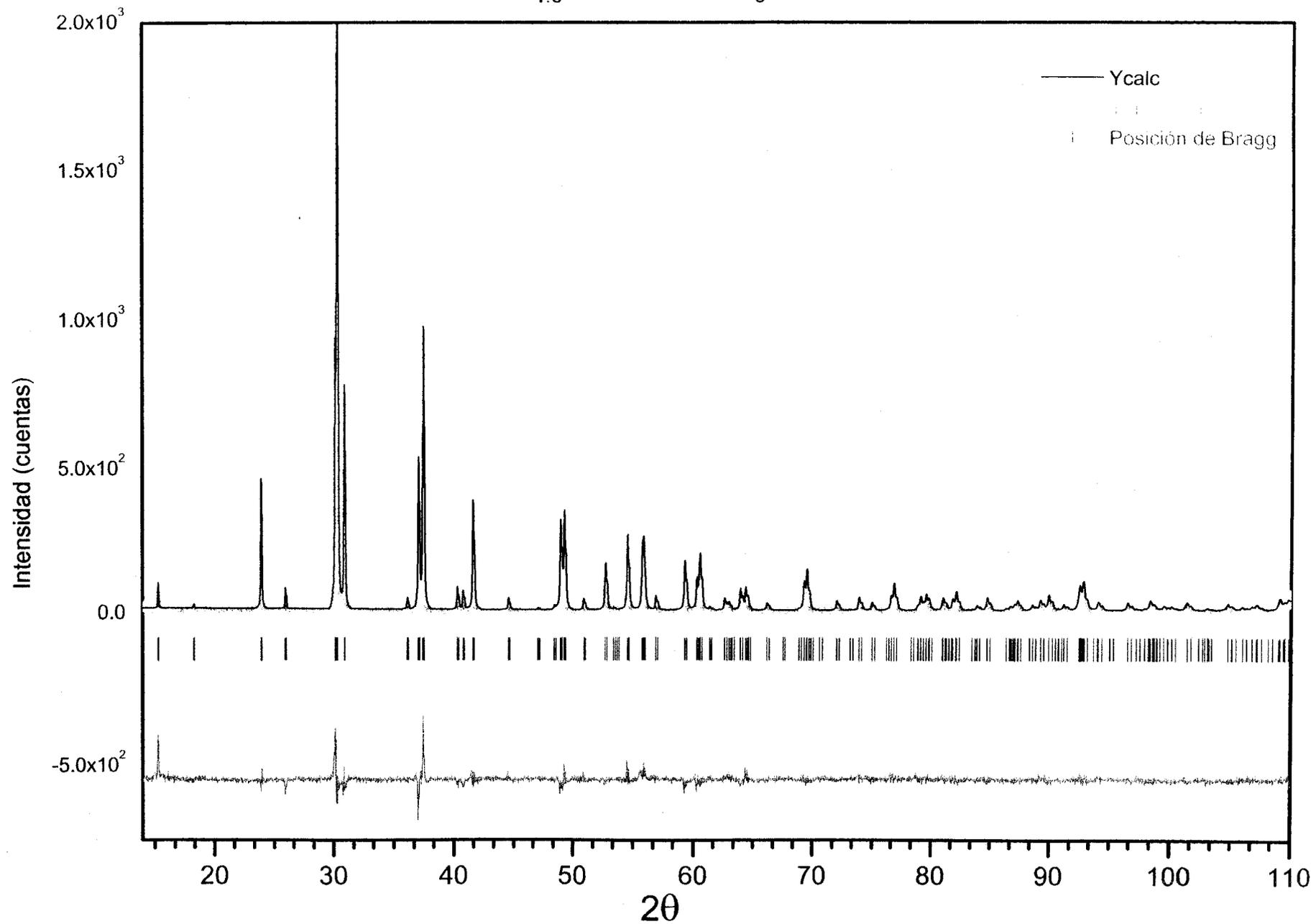
Patrón de difracción de $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



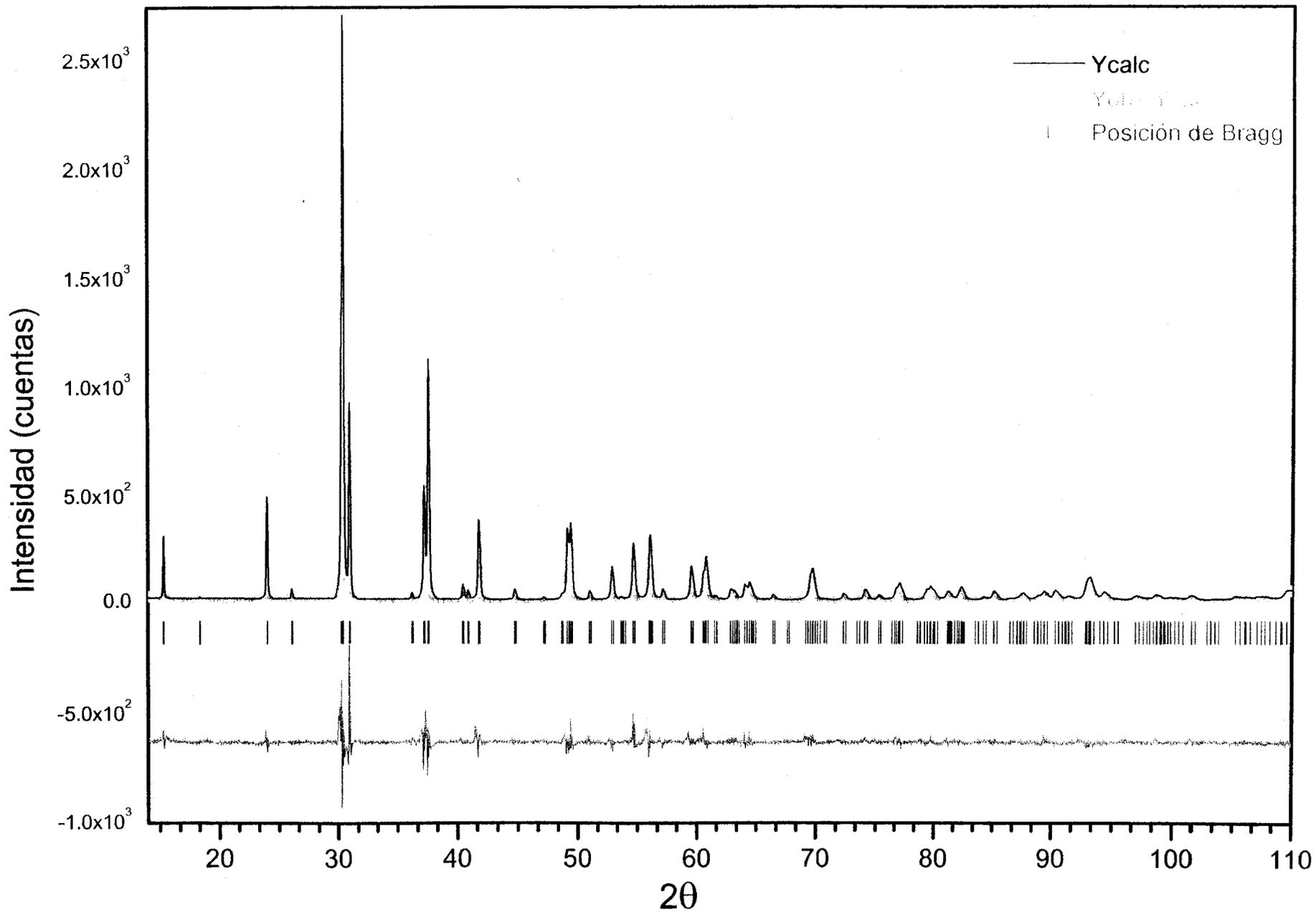
Patrón de difracción de $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



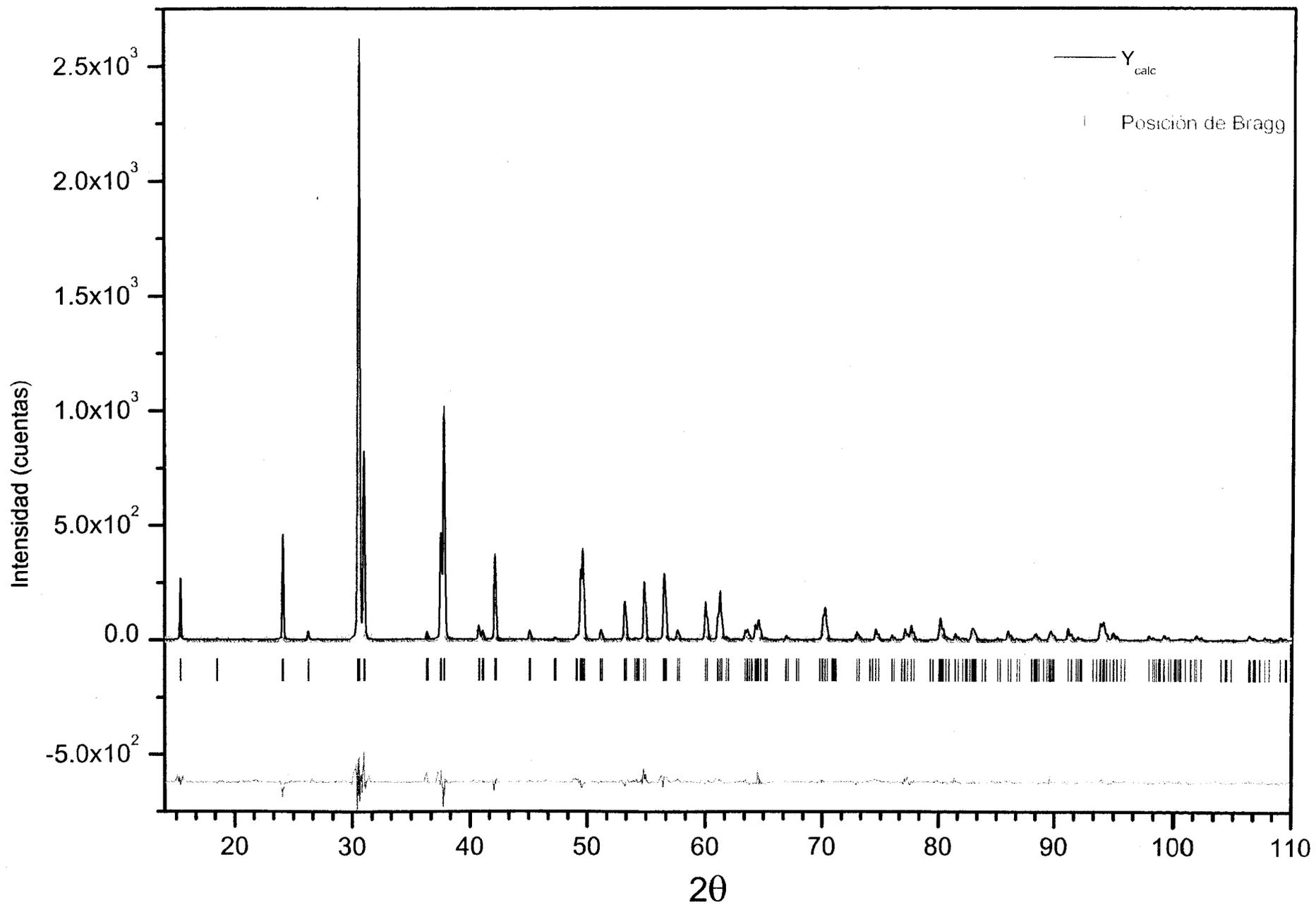
Patrón de difracción de $\text{La}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



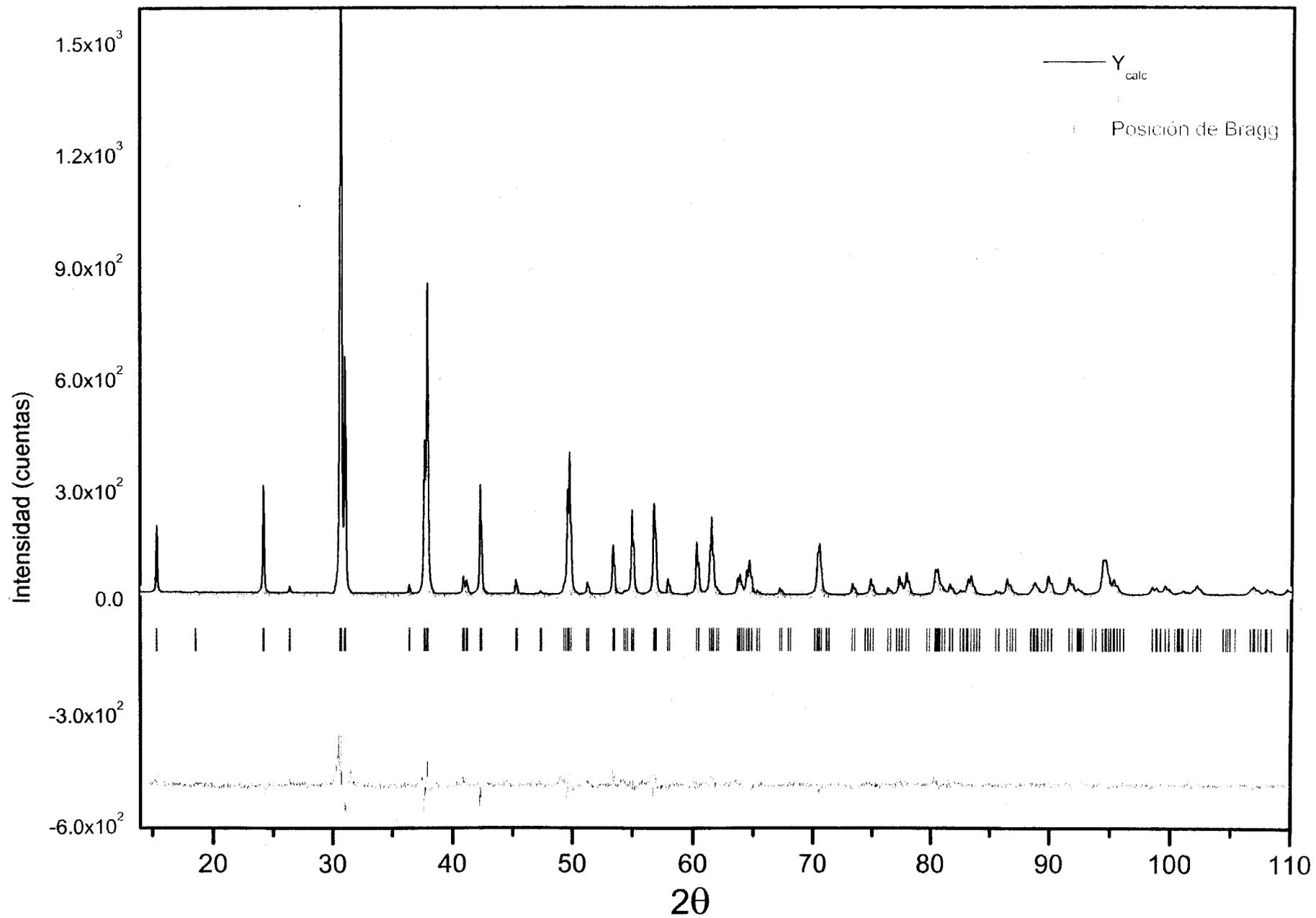
Patrón de difracción de $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



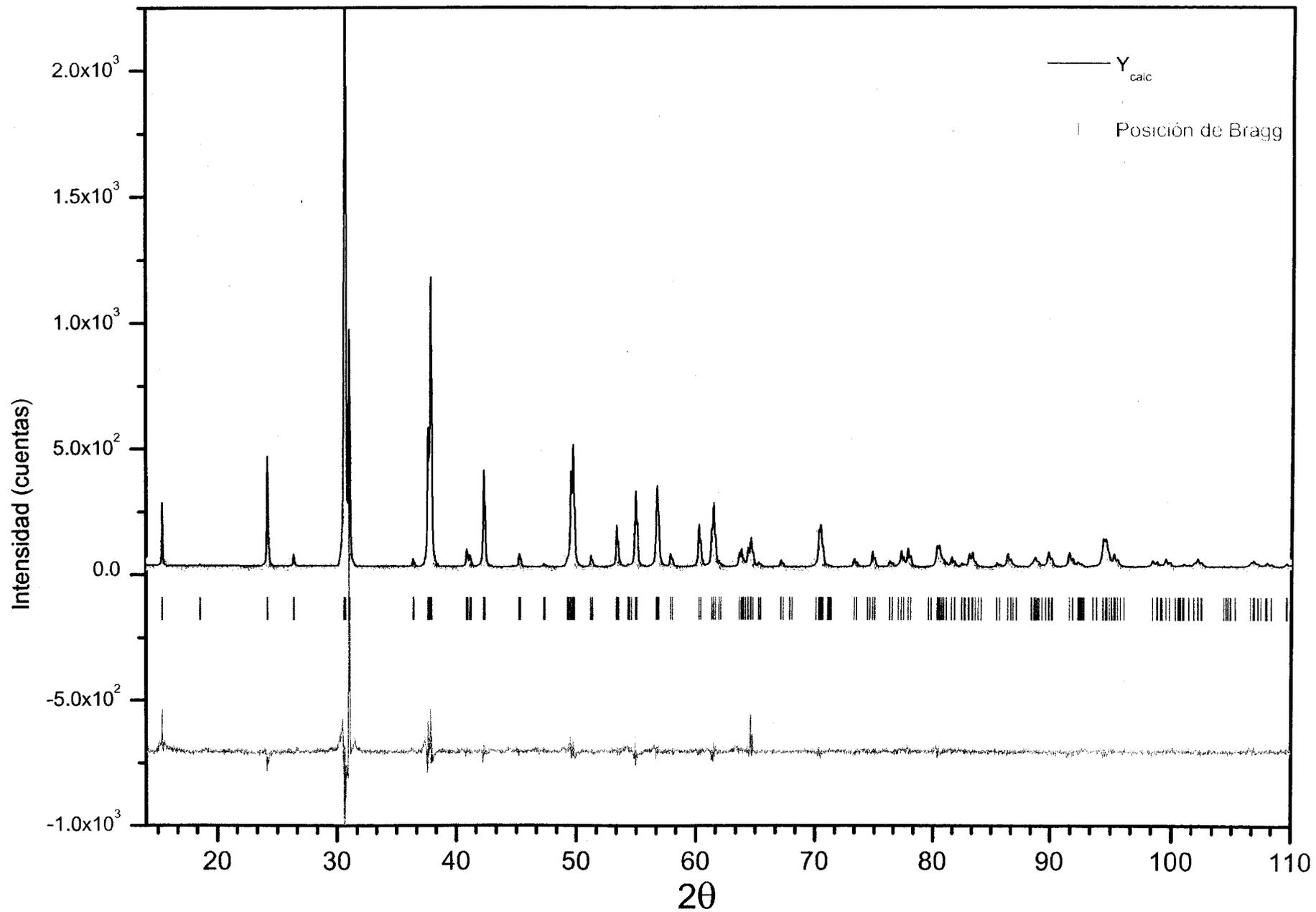
Patrón de difracción de $\text{La}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



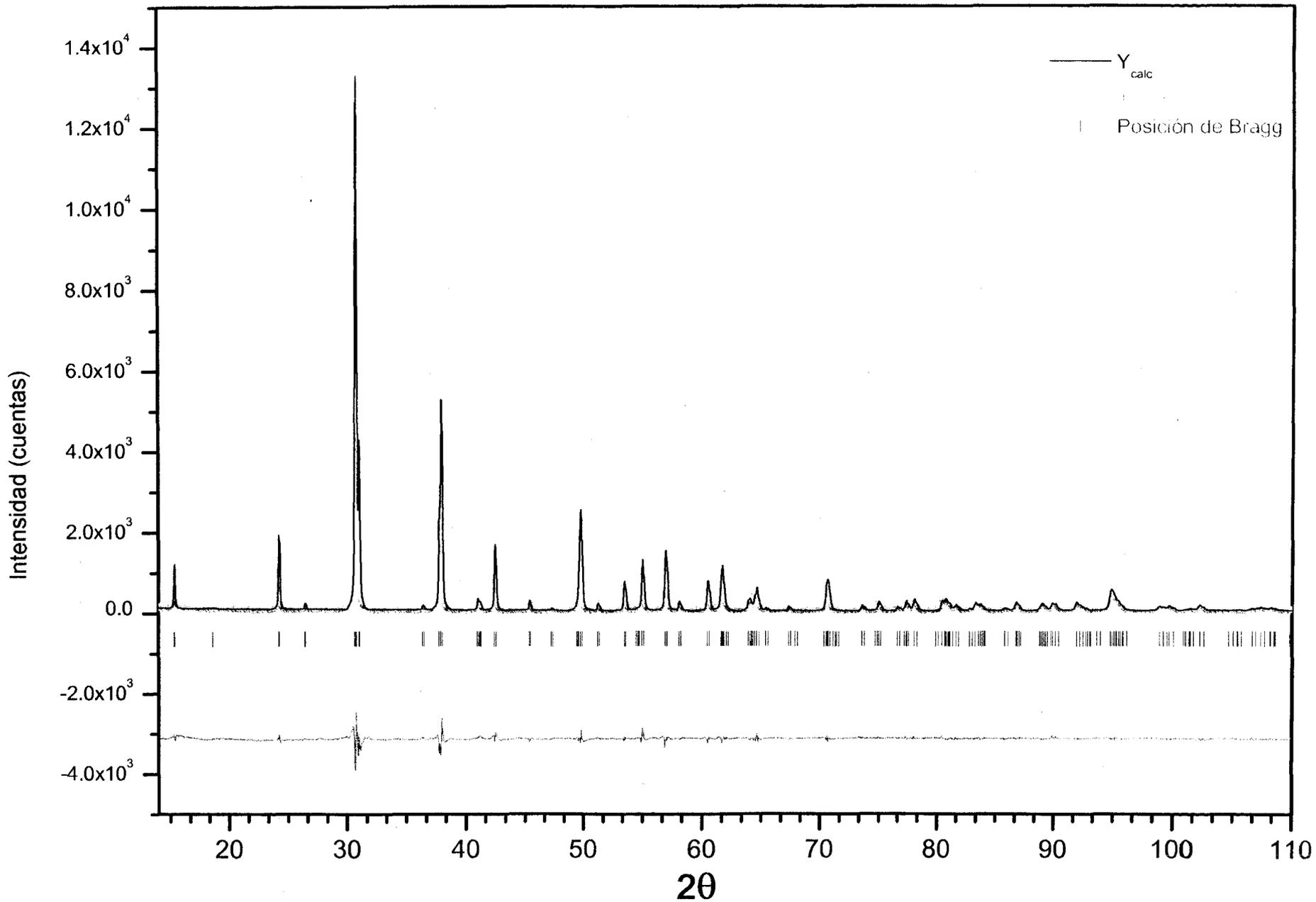
Patrón de difracción de LaEuBaZnO_5 ajustado por el método de Rietveld



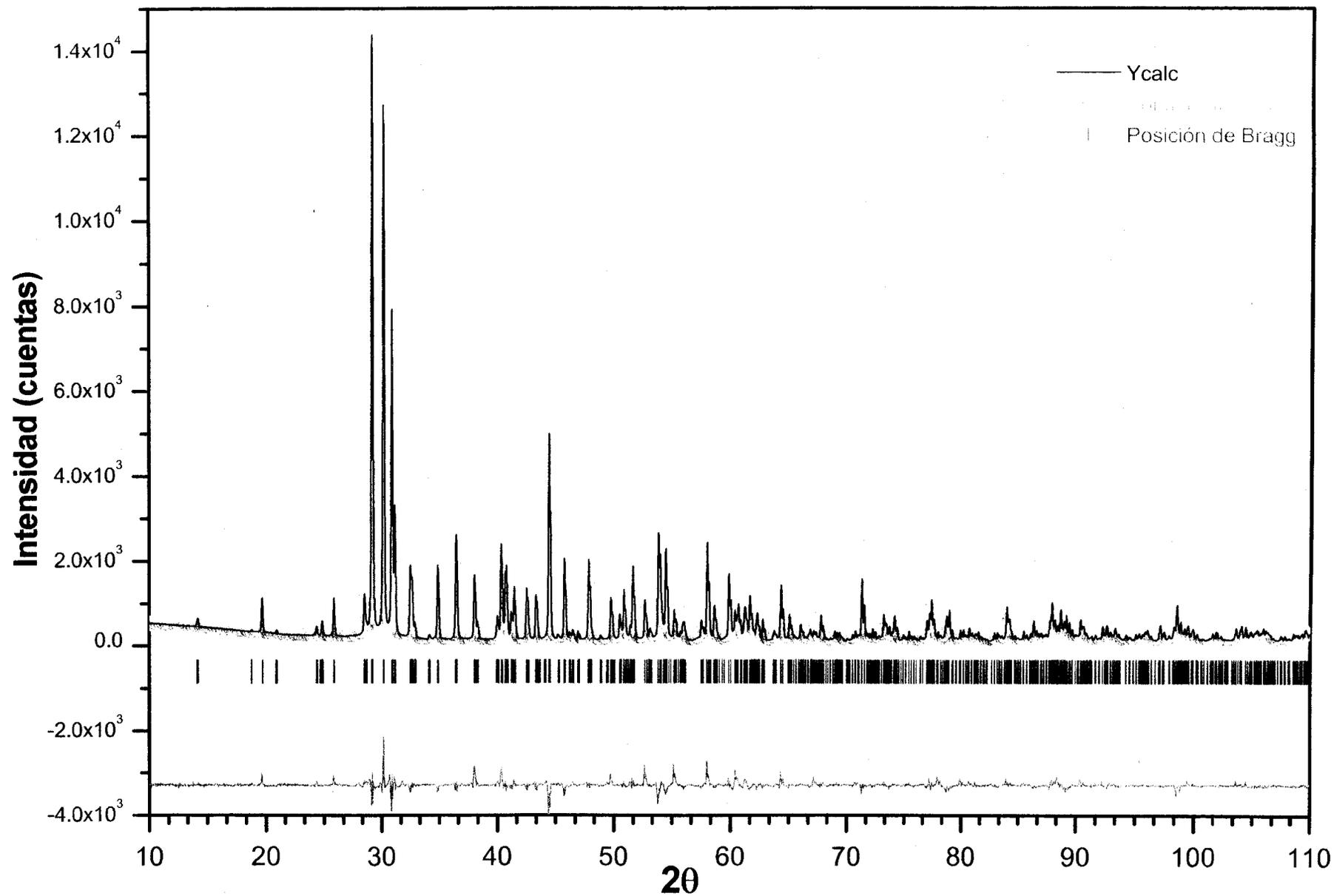
Patrón de difracción de $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{1.2}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



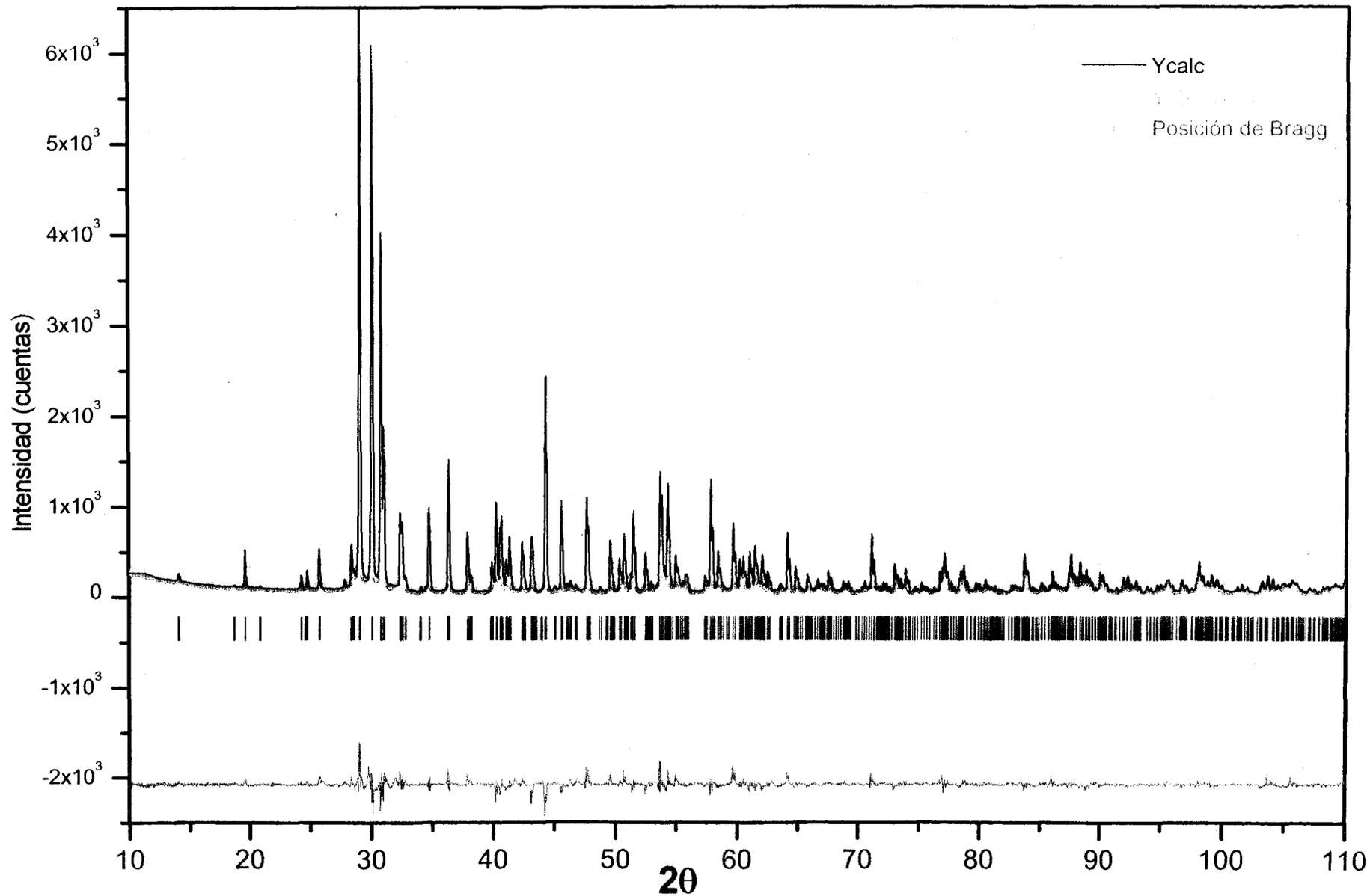
Patrón de difracción de $\text{La}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



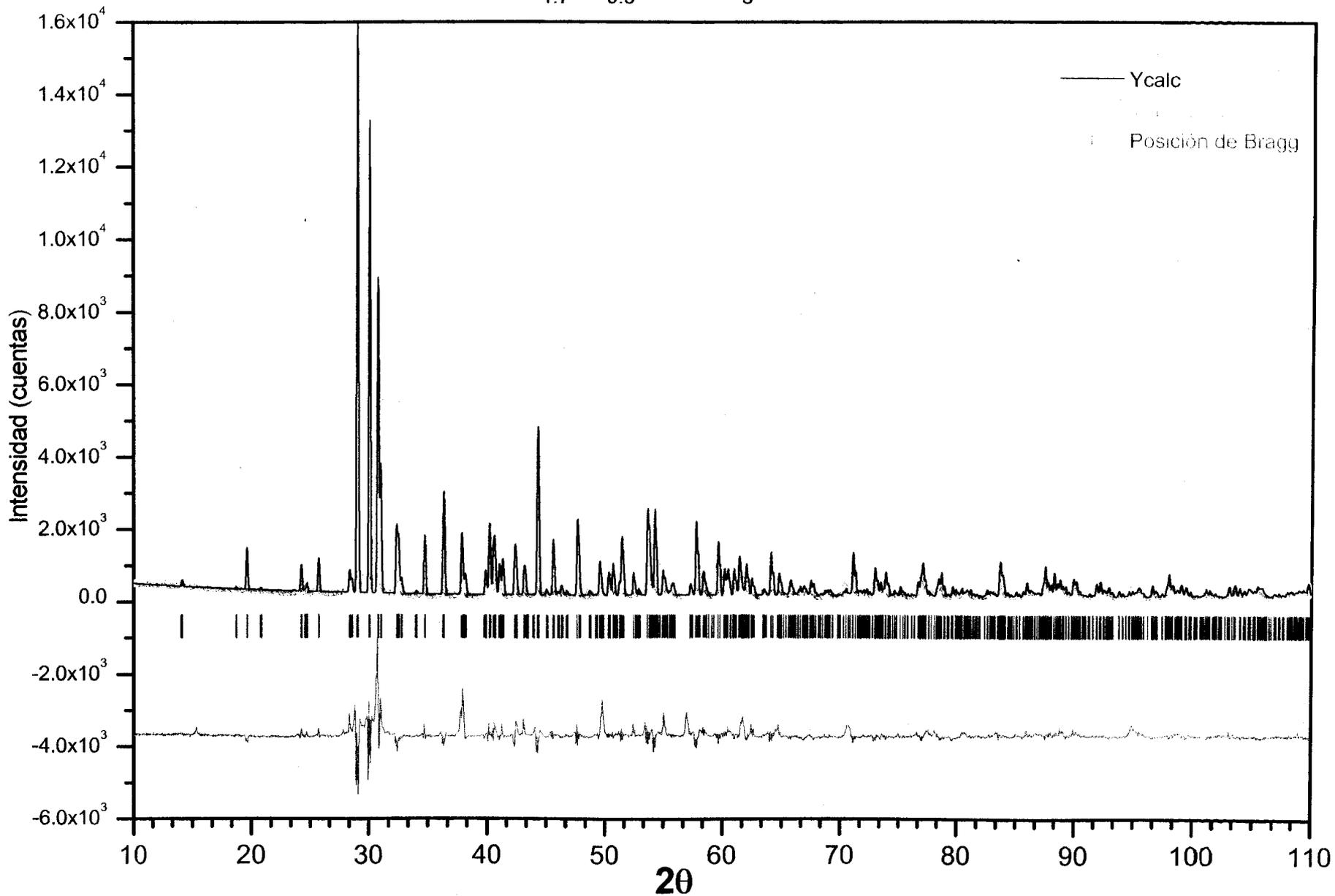
Patrón de difracción de $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



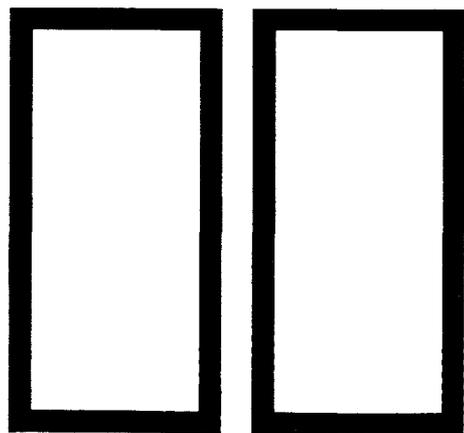
Patrón de difracción de $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



Patrón de difracción de $\text{Eu}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{BaZnO}_5$ ajustado por el método de Rietveld



A N E X ①



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

Editors: W. Clegg and D. G. Watson

$\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$: a Rietveld refinement using X-ray powder diffraction

José Apuleyo Hernández-Pérez, María-Elena Villafuerte-Castrejón and Lauro Bucio

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Eu_{1.8}La_{0.2}BaZnO₅: a Rietveld refinement using X-ray powder diffraction

José Apuleyo Hernández-Pérez,^a
 María-Elena Villafuerte-
 Castrejón^{a*} and Lauro Bucio^b

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 70-360, 04510 México, DF, Mexico, and
^bInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 20-364, 01000 México, DF, Mexico

Correspondence e-mail:
 mevc@servidor.unam.mx

Received 17 January 2005
 Accepted 26 January 2005
 Online 5 February 2005

The families of oxides with stoichiometry RE_2BaMO_5 (where RE is a trivalent rare earth, and M is Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} or Pt^{2+}) are known as the green phases in studies of Y–Ba–Cu–O superconductor ceramics. These oxides are not superconductors but nevertheless present interesting structural types. In this work, the synthesis and structural characterization using the Rietveld method applied to X-ray powder diffraction data for $Eu_{1.8}La_{0.2}BaZnO_5$ (europium lanthanum barium zinc oxide) are presented. The compound is isostructural with Y_2BaZnO_5 . The two sites for Y^{3+} are occupied by Eu^{3+} , while La^{3+} ions partially occupy one of these sites.

Key indicators

Powder X-ray study
 $T = 300\text{ K}$
 Mean $\sigma(Zn-O) = 0.014\text{ \AA}$
 R factor = 0.091
 wR factor = 0.12
 Data-to-parameter ratio = 23.3

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

Comment

Eu_2BaZnO_5 belongs to the family of mixed oxides with general stoichiometry RE_2BaMO_5 , in which four different structural types are possible depending on the RE^{3+} and/or M^{2+} ions present in the crystal structure. Each of them is characterized by different coordination polyhedra around the M^{2+} cation (Burdett & Mitchell, 1990; Saez-Puche & Hernandez-Velazco, 1994; Lavat *et al.*, 1992). For type I (Sm_2BaCuO_5 type), the M^{2+} ions form isolated MO_5 square-pyramidal units in an orthorhombic unit cell, space group $Pnma$, and $Z = 4$. For type II (Nd_2BaNiO_5 type), the M^{2+} ions form infinite chains of MO_6 octahedra, running parallel to the a axis and also with an orthorhombic unit cell, with space group $Immm$ and $Z = 2$. In the case of type III (Nd_2BaPtO_5 type), the symmetry is tetragonal, space group $P4/mbm$, $Z = 2$, in which M^{2+} ions are in isolated MO_4 square-planar environments. For the last type, type IV (Nd_2BaZnO_5 type), the symmetry is also tetragonal, with space group $I4/mcm$ and $Z = 4$. In that structure, the M^{2+} ions are in isolated MO_4 tetra-

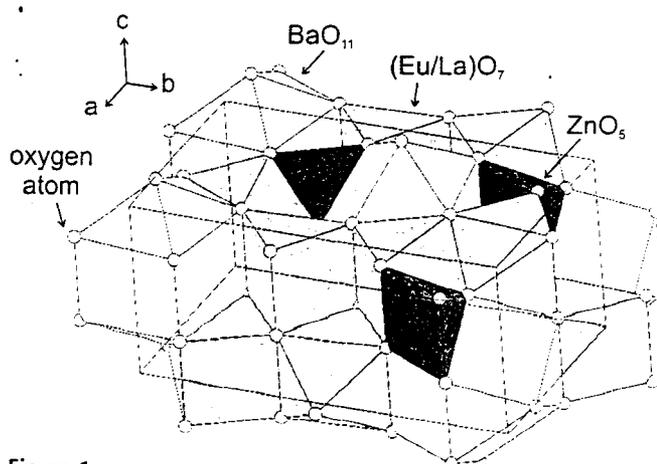


Figure 1
 The unit-cell contents of $Eu_{1.8}La_{0.2}BaZnO_5$.

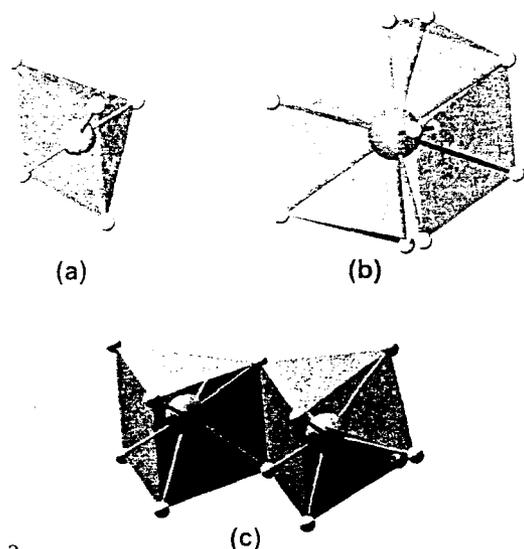


Figure 2

The coordination polyhedra present in $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$. (a) ZnO_5 , distorted square-based pyramid. (b) BaO_{11} , a type of distorted tricapped quadrangular prism. (c) EuO_7 and Eu/LaO_7 non-equivalent distorted monocapped quadrangular prisms.

hedra. Due to their structural features and interesting properties, this family of compounds has previously been studied and characterized. However, no report exists to date on the crystallographic characterization of the solid solution of $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ with La^{3+} , which we report here for the case of $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$.

The replacement mechanism seems to be given by $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$. According to this mechanism, the solid solution has the formula $\text{Eu}_{2-x}\text{La}_x\text{BaZnO}_5$ with $0 < x < 0.3$. The solubility range is small, taking into account our preliminary X-ray diffraction analysis: the cell parameters for $x = 0, 0.2$ and 0.3 decrease with x content, following Vegard's law.

The crystal structure of $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ is shown in Fig. 1, which also shows a view of the unit-cell contents. The introduction of the La^{3+} ions generates changes in the unit-cell parameters compared with the data reported by Kaduk *et al.* (1999) for $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$: $a = 7.1789$ (1) Å, $b = 12.53575$ (17) Å, $c = 5.79103$ (8) Å and $V = 521.15$ Å³ (Kaduk *et al.*, 1999); parameters from the present work for $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$: $a = 7.1952$ (1) Å, $b = 12.5720$ (2) Å, $c = 5.8035$ (1) Å and $V = 524.97$ (1) Å³.

The structure of $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ exhibits three different coordination polyhedra, namely a distorted square-based pyramidal ZnO_5 (Fig. 2a), a type of distorted tricapped quadrangular prismatic BaO_{11} , in which Ba ions are surrounded by 11 O atoms (Fig. 2b), and two non-equivalent distorted monocapped trigonal prisms (Fig. 2c), one of them completely occupied by Eu^{3+} (the EuO_7 polyhedron) and the other with partial substitution of La^{3+} ions (the Eu/LaO_7 polyhedron). This last fact can be supported by the following observations. The average bond distance for EuO_7 polyhedra is 2.35 Å, very close to the sum of the ionic radii reported by Shannon (1976) ($r_{\text{Eu}} + r_{\text{O}} = 1.01 + 1.38 = 2.39$ Å). In the second monocapped trigonal prism, Eu/LaO_7 , the average bond is

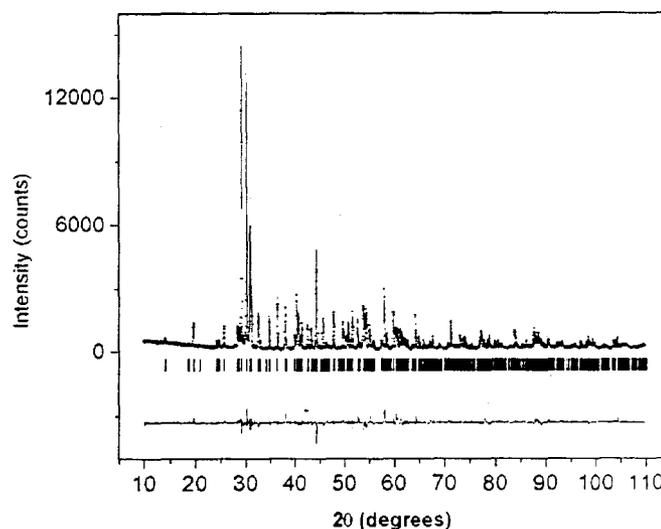


Figure 3

A comparison of observed (cross symbols) and calculated (solid line) intensities for $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$. The difference pattern appears below. The Bragg peak positions for $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ and PtO_2 are represented as vertical marks.

longer (2.38 Å). This distortion is due to the incorporation of the La^{3+} ions on this site. In the same way, the average bond distances found in BaO_{11} and ZnO_5 polyhedra fit reasonably well with the sum of their ionic radii: mean $\text{Ba}-\text{O} = 3.08$ Å, compared with $r_{\text{Ba}} + r_{\text{O}} = 2.95$ Å, and mean $\text{Zn}-\text{O} = 2.07$ Å, compared with $r_{\text{Zn}} + r_{\text{O}} = 2.06$ Å. These average bond distances are similar to those reported for $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ by Kaduk *et al.* (1999).

Experimental

The title compound was synthesized by a solid-state reaction. Stoichiometric quantities of 0.6093, 0.4595, 2.7834 and 1.1478 g for the starting reactants Eu_2O_3 (99.99%, Aldrich), La_2O_3 (99.99%, Aldrich), BaCO_3 (99.99%, Aldrich) and ZnO (99.99%, Aldrich), respectively, with a total weight of 5 g, were mixed with acetone for at least 10 min and then powdered in an agate mortar. The powder was heated for a few hours in air at 973 K using a platinum crucible in order to expel CO_2 . Finally, the compound was fired at 1473 K for 2–3 d. Because $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ can be easily hydrated, it was kept in a desiccator.

Crystal data

$\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$
 $M_r = 584.03$
 Orthorhombic, *Pbnm*
 $a = 7.1952$ (1) Å
 $b = 12.5720$ (2) Å
 $c = 5.8035$ (1) Å
 $V = 524.97$ (1) Å³
 $Z = 4$
 $D_x = 7.4$ (1) Mg m⁻³

Cu $K\alpha$ radiation
 $\mu = 226.2$ mm⁻¹
 $T = 300$ K
 Specimen shape: flat sheet
 $20 \times 20 \times 0.2$ mm
 Specimen prepared at 1473 K
 Particle morphology: homogeneous
 micrometric particles, pale yellow

Data collection

Siemens D5000 diffractometer
 Specimen mounting: packed powder
 sample container
 Specimen mounted in reflection
 mode

$h = 0 \rightarrow 9$
 $k = 0 \rightarrow 16$
 $l = 0 \rightarrow 7$
 $2\theta_{\text{min}} = 10$, $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$
 Increment in $2\theta = 0.02$

Refinement

Refinement on I_{net}
 $R_p = 0.091$
 $R_{wp} = 0.12$
 $R_B = 0.071$
 $S = 1.67$
 $2\theta_{\text{min}} = 10.0248$, $2\theta_{\text{max}} = 110.0248^\circ$
 Increment in $2\theta = 0.02^\circ$

Profile function: pseudo-Voigt,
 modified by Thompson *et al.*
 (1987)
 791 reflections
 34 parameters
 Weighting scheme based on
 measured s.u. values
 Preferred orientation correction:
 none

Table 1

Selected bond lengths (Å).

Eu1—O1	2.28 (2)	Ba—O1 ^{ix}	3.38 (1)
Eu1—O1 ⁱ	2.28 (2)	Ba—O1 ^x	3.38 (1)
Eu1—O2	2.37 (1)	Ba—O1 ^{vi}	3.24 (1)
Eu1—O2 ⁱⁱ	2.39 (1)	Ba—O2 ^{ix}	2.96 (1)
Eu1—O2 ⁱⁱⁱ	2.39 (1)	Ba—O2 ^{xii}	3.07 (1)
Eu1—O2 ⁱ	2.37 (1)	Ba—O2 ^{xiii}	3.07 (1)
Eu1—O3	2.40 (2)	Ba—O2 ^x	2.96 (1)
La—O1 ^{iv}	2.31 (1)	Ba—O3 ^{xiv}	2.78 (2)
La—O1 ^v	2.47 (2)	Ba—O3 ^{xv}	2.904 (1)
La—O1 ^{vi}	2.47 (2)	Ba—O3 ^{xv}	2.904 (1)
La—O1 ^{vii}	2.31 (1)	Zn—O1 ^{xv}	2.00 (1)
La—O2	2.43 (1)	Zn—O1 ^{xvi}	2.00 (1)
La—O2 ⁱ	2.43 (1)	Zn—O2 ^{xii}	2.15 (1)
La—O3	2.25 (2)	Zn—O2 ^{xiii}	2.15 (1)
Ba—O1 ^{viii}	3.24 (1)	Zn—O3 ^{xvii}	2.05 (2)

Symmetry codes: (i) $x, y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 1 - z$; (iii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (v) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (vi) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z$; (vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (viii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$; (ix) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (x) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$; (xi) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; (xii) $1 - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$; (xiii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (xiv) $1 + x, 1 + y, z$; (xv) $1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (xvi) $1 - x, 1 - y, -z$; (xvii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

The starting set of parameters to perform a Rietveld refinement for $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ was taken from the data reported by Kaduk *et al.* (1999) for the isostructural compound $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$. The structure was refined against the powder diffraction data by the Rietveld method, using a pseudo-Voigt function modified by Thompson *et al.* (1987) to generate the line shape of the diffraction peaks. The background was initially refined by means of a linear interpolation between 70 background points with refinable heights. At the end of the refinement, the values for all of these background heights were fixed. The refinement was performed by describing the symmetry in the space group $Pbnm$ (No. 62), which is a non-standard setting (*cab* axis reordering) for the standard symbol $Pnma$. We used this setting in order to facilitate a comparison with other previously reported isostructural compounds, in which the $Pbnm$ setting was also used, e.g. Y_2BaZnO_5 (Michel & Raveau, 1983), $\text{Dy}_2\text{BaZnO}_5$ (Mueller-Buschbaum & Rabbow, 1993), $\text{Ho}_2\text{BaZnO}_5$ and $\text{Er}_2\text{BaZnO}_5$ (Wong-Ng *et al.*, 1998), and $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$, $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$, $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ and $\text{Tm}_2\text{BaZnO}_5$ (Kaduk *et al.*, 1999). The following parameters were refined: zero point, scale factor, unit-cell dimensions, half-width, pseudo-Voigt parameters for the peak shape, and positional and isotropic displacement parameters. For the occupation factors, we started the refinement considering the amount of La^{3+} , equally distributed over the two Eu^{3+} sites in $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ (*i.e.* 0.9 and 0.1 for Eu^{3+} and La^{3+} , respectively, in each of the two sites). Keeping the

occupation factors fixed, we found unreasonable isotropic displacement parameters, *i.e.* very high on one site and very low (almost negative) on the other. Because atomic sites corresponding to smaller or negative values of displacement parameters can be interpreted as sites in which elements of higher atomic numbers should be located, we tried to improve our results by placing all the La^{3+} cations in the site with the higher displacement parameter (with occupation factors of 0.8 for Eu^{3+} and 0.2 for La^{3+}), keeping the other site with Eu^{3+} cations only (occupation factor of 1.0). In this way, we found reasonable displacement parameters. Refinement of the occupation factors was not included in the final refinement because it did not allow the attainment of stable behaviour, so convergence was not reached. The fixed occupation factors for the Eu^{3+} and La^{3+} cations cited above were assigned according to the data estimated from the composition of the reactants used. These findings are in agreement with the longer bonds found on the site with incorporated La^{3+} cations, as mentioned in the *Comment* section. A small quantity of PtO_2 was refined as a secondary phase, a product of a chemical reaction with the crucible employed. The data for the refinement of this secondary phase were obtained from the data reported for $\beta\text{-PtO}_2$ by Siegel *et al.* (1969). According to the refinement, the weight fractions for $\text{Eu}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ and PtO_2 were 99.5 (1) and 0.5 (1)%, respectively. The results of the Rietveld refinement are shown in Fig. 3.

Data collection: *DIFFRAC/AT* (Siemens, 1993); cell refinement: *DICVOL91* (Boultif & Louer, 1991); program(s) used to refine structure: *FULLPROF* (Rodríguez-Carvajal, 1990); molecular graphics: *ATOMS* (Dowty, 2000); software used to prepare material for publication: *ATOMS*.

The authors are grateful for the financial support extended by DGAPA, UNAM, and PAPIIT Nos. IN-103603 and IN-1138114/15.

References

- Burdett, J. K. & Mitchell, J. F. (1990). *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6571–6579.
 Boultif, A. & Louer, D. (1991). *J. Appl. Cryst.* **24**, 987–993.
 Dowty, E. (2000). *ATOMS for Windows*. Version 5.1. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
 Kaduk, J. A., Wong-Ng, W., Greenwood, W., Dillingham, J. & Toby, B. H. (1999). *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **104**, 147–171.
 Lavat, A., Baran, E. J., Saez-Puche, R., Salinas-Sanchez, A. & Matin-Llorente, M. J. (1992). *Vibr. Spectrosc.* **3**, 290–298.
 Michel, C. & Raveau, B. (1983). *J. Solid State Chem.* **49**, 150–156.
 Mueller-Buschbaum H. & Rabbow, C. (1993). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 529–533.
 Rodríguez-Carvajal, J. (1990). *FULLPROF. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, p. 127, Toulouse, France.
 Saez-Puche, R. & Hernandez-Velazco, J. (1994). *Adv. Mater. Res.* **1–2**, 65–82.
 Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 Siegel, S., Hoekstra, H. R. & Tani, B. S. (1969). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3803–3807.
 Siemens (1993). *DIFFRAC/AT*. Version 3.2. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). *J. Appl. Cryst.* **20**, 79–83.
 Wong-Ng, W., Toby, B. & Greenwood, W. (1998). *Powder Diffract.* **13**, 144–151.



Luminescence of Eu^{3+} in the solid solutions formed in the binary system $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{--Eu}_2\text{BaZnO}_5$

A. Hernández-Pérez^a, E. Camarillo G.^b, M.E. Villafuerte-Castrejón^{a,*},
L. Bucio^b, M.C. Flores^b, J. Hernández A.^b, H. Murrieta S.^b

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, P.O. Box 70-360, 4510 México DF, Mexico

^b Instituto de Física, UNAM, P.O. Box 20-364, 01000 México DF, Mexico

Received 17 November 2004; accepted 3 January 2005

Available online 17 March 2005

Abstract

Two solid solution series were studied in the binary system $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{--Eu}_2\text{BaZnO}_5$. In the present work we report the fluorescence spectra of the Eu^{3+} ion embedded in $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq x \leq 1.4$) and $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq y \leq 0.3$) solid solutions; there are important structural modifications due to changes in oxygen coordination that take place in the La and Eu compounds. This effect is made evident through the analysis of the typical europium ion transitions: the magnetic dipole $^3\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition, and the forced electric dipole $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions which are usually very sensitive to the local crystal environment.

The excitation and emission spectra of Eu^{3+} in both types of solid solutions were analyzed for different stoichiometry values (x and y). The emission, obtained with 398 nm excitation light, and excitation spectra were recorded at 17 K in order to have a good spectral resolution. As the Eu/La concentration changed in the La/Eu solid solutions, a larger splitting of the Stark crystal field components was observed as well as large intensity changes in the emission line spectra. In particular for $x = 1$ in $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ and $y = 0.2$ in $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$, the excitation and emission spectra show the largest line resolution. These results manifest the influence of the different Eu^{3+} oxygen environments in each one of the structures.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.Hx; 61.66.Fn

Keywords: Europium photoluminescence; Solid solutions

1. Introduction

The mixed oxides mentioned in the title have attracted a lot of attention because they show very interesting structural, physical and chemical properties and also because they are present as the “green phases” formed as by-products or impurity phases during the syntheses of the $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Ln = lanthanide ion)

type superconductors [1]. Also they have been studied because from the chemical point of view they present new structural oxide possibilities concerning the metal ion coordination environments.

Compounds with the general chemical formula $\text{Ln}_2\text{BaM}^{2+}\text{O}_5$ (Ln = lanthanide ion, M = metal ion), despite their identical stoichiometry belong to three different structural types, which can be described as follows: type I: Their structure is characterized by isolated square-pyramidal MO_5 units; type II: Infinite chains of MO_6 vertex-sharing octahedral, running parallel to the a axis of the unit cell and type III: Isolated MO_4 square-planar units [2]. $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ and $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56224646; fax: +52 55 56161371.

E-mail address: mevc@servidor.unam.mx (M.E. Villafuerte-Castrejón).

belong to the type I series [3,4]. For both compounds the Zn^{2+} ion is in a tetrahedral coordination. The difference between them lies in the Ln_2O_5 layers arrangement, producing in the first case EuO_7 polyhedral and EuO_8 pyramids in the second case.

Even though several works [5–9] have been done about this family of compounds, only a little effort has been devoted to the binary systems in which solid solutions of these compounds have been formed.

In this work we study the luminescence properties of the two solid solutions formed in the binary system $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{--Eu}_2\text{BaZnO}_5$: $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq x \leq 1.4$), and $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq y \leq 0.3$). As mentioned before in $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$, Zn^{2+} is in isolated ZnO_4 tetrahedral units and the Eu^{3+} ion is located in edge and face sharing EuO_7 polyhedral, which form a three dimensional framework, whose space group is Pnma [3]; the rare earth ion occupying two lattice sites due to changes in the europium-Oxygen lattice distances inside the polyhedral. Meanwhile in $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$, Zn^{2+} is also in MO_4 square-pyramidal units and the Eu^{3+} ion is in edge and face-sharing LaO_8 polyhedra [4]. In this case the rare earth ion occupies just one lattice site and the space group is I4/mcm .

The characteristic ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$, forced electric and magnetic-dipole transitions studied in this work, showed these changes in the crystal field interactions through changes in intensity and Stark crystal field splitting of the emission as well as in the excitation lines.

2. Experimental

The compounds were prepared by solid-state reaction [10], with stoichiometric amounts of the starting materials La_2O_3 (99.99%, Aldrich), Eu_2O_3 (99.99%, Aldrich), BaCO_3 (99.99%, Aldrich) and ZnO (99.99, Aldrich).

The products were identified by X-ray powder diffraction with a Bruker-axs D8 Advance, with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ using a Ni filter, and with a secondary graphite monochromator. For the determination of the lattice parameters, a scan range of $2\theta = 10^\circ\text{--}110^\circ$ with a step of 0.02° and 10 s as a count time per-step were used. The data were refined using the Fullprof program [11].

$\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq x \leq 1.4$) shows a tetragonal unit cell, while the second solid solution $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ ($0 \leq y \leq 0.3$) shows an orthorhombic structure, in agreement with previous results.

The samples were also characterized by density measurements.

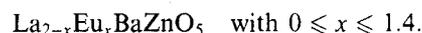
The photoluminescence spectra at low temperature were acquired by exciting with different sources. An Argon 2020 Spectra-Physics laser or a Xe lamp with a 22.5 cm Spex monochromator. For some measurements the third and second harmonic of a Spectra-Physics

YAG:Nd pulsed laser were required. Light emission from the samples was dispersed by a 50 cm Spex monochromator and the detection was made using appropriate photon counting and amplification techniques. The emission spectra were corrected for the spectral sensitivity of the detector.

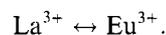
3. Results and discussion

In the binary system, $\text{La}_2\text{BaZnO}_5\text{--Eu}_2\text{BaZnO}_5$, two solid solution series were synthesized and characterized by X-ray diffraction and density measurements, as mentioned before.

$\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ forms an extensive range of solid solutions with the Eu^{3+} ion, with formula:



The proposed replacement mechanism of the solid solution formation supported by density measurements is



Meanwhile the solid solution on the opposite side of the binary system has a shorter solid solution limit, with the following formula:



A similar replacement mechanism is proposed for this solid solution, i.e. $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{La}^{3+}$.

These proposed mechanisms could be easily corroborated through the analysis of the well known Eu^{3+} ion luminescence spectrum. This spectrum is mainly characterized by the so called electric dipole forced transitions, such as the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ emission, which is very sensitive or hypersensitive to the local environment, and the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ magnetic dipole transition which is less sensitive to changes in the crystal field, but whose intensity may change in a sensitive way according to the local symmetry. The relative change of the emission intensity between these two transitions is indicative, at least, of the lack of inversion symmetry.

3.1. $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$

Fig. 1 shows the emission spectra of $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ obtained by exciting into the europium high energy levels with 398 nm light. As mentioned before the only concentration stable range was $0 \leq y \leq 0.3$; for $y = 0$ ($\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$) the obtained spectrum shows the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ electric dipole emission as the most intense, as expected for a lattice site without inversion symmetry, while the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ magnetic dipole transition shows also a relative large intensity. The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ emission shows little resolution in its Stark components. These results are quite similar to those previously reported by

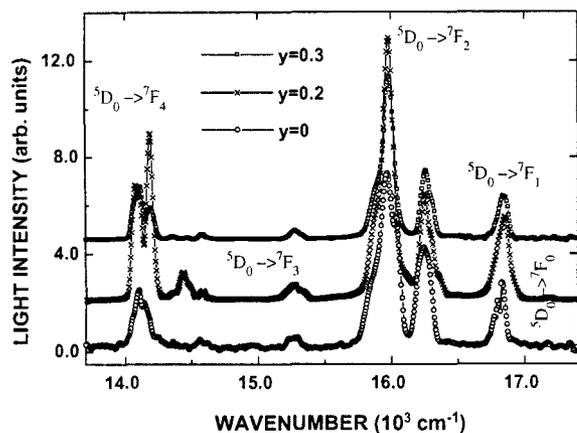


Fig. 1. Europium emission spectra as a function of the La^{3+} ion concentration in $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$, taken at 17 K. The excitation wavelength was 398 nm.

Taboada et al. [5]. It should be noticed that the forbidden $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition (around 17180 cm^{-1}) is of extremely low intensity at low temperature, as reported also by the previously mentioned authors. These observations are in agreement with the Judd-Ofelt selection rules. These rules establish that for a rare earth ion with an even number of electrons the transition $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ is forbidden; $J = 0 \leftrightarrow J' = \text{odd}$ values are weak and $J = 0 \leftrightarrow J' = 2, 4, 6$ should be strong [12].

When La^{3+} replaces the europium ion in the EuO_7 polyhedral, it does so preferentially in just one of the crystal lattice sites [13] (remember that in this compound the Eu^{3+} ion occupies two lattice sites) and as the lanthanum concentration increases the cell parameters decrease [13]; on the other hand the ionic radii of this ion is smaller than that of the europium one, producing also a distortion of the next nearest europium lattice site that will modify the crystal field interactions. Taboada et al. [9] have calculated the crystal field parameters for $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ founding large values for the fourth order terms, which on the other hand are characteristic for europium ions surrounded by oxygen ligands [14]. The effect of the presence of the La^{3+} ions in the proximity of the EuO_7 polyhedral might be to increase the value of these fourth order parameters (notice that Taboada et al. assumed a higher symmetry site than S_1 in order to simplify the calculations). This will affect those B_q^k parameters with an uneven k value, leading to a higher mixing with other states of opposite parity, which in turn will increase the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4, 6$) transition probabilities. These facts might be corroborated by observing the characteristics of the $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ emission spectrum for $y = 0.2$, shown in Fig. 1.

It is readily noticed that the relative high of the lines composing the spectrum is larger than that for $y = 0$. The line-width of the different lines is greater because there must be an increased crystal field splitting. Taking

also into account that there are two Eu^{3+} sites in this lattice the superposition of emission lines leads to an unresolved spectrum. Also in the emission transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ there is a better defined Stark structure and for the latter the crystal field splitting is around 505 cm^{-1} while for $y = 0$ this splitting is just around 470 cm^{-1} . Fig. 2 shows the ratio of the intensity (area under the curve) of the electric dipole (ED) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition to the intensity of the magnetic dipole (MD) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition ($P = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) versus the La^{3+} concentration (y). As it can be seen the most important change occurs for $y = 0.2$ with a “minimum” P value. The ED transition presents a reduced width, while the MD transition grows faster in area. On the other hand, it is known that the only influence the crystal field can have on the intensities of the magnetic dipole transitions is through J-mixing; for this particular lanthanum concentration it might be that this effect reaches its maximum, reducing also the number of Eu^{3+} lattice sites which in turn will reduce the width of the ED emission lines.

Also, Taboada et al. [6] have discussed that there is a de-excitation process from the $^5\text{D}_1$ and $^5\text{D}_2$ levels to the $^5\text{D}_0$ from which luminescence takes place. The excitation spectra with $\lambda_{\text{em}} = 626.4 \text{ nm}$, shown in Fig. 3, reveals that as the lanthanum ion replaces the Eu^{3+} ion there is a small blue shift for the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ transition. This points out a larger crystal field splitting; also the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ transition presents all the 7 lines expected for this multiplet. The centre of gravity for the $^5\text{D}_J$ multiplets should shift to higher energies due to larger crystal field interactions; this fact, in turn now should modify the rate of de-excitation processes, changing the relative intensities of the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ transitions.

As the lanthanum ion concentration increases the cells can not be compressed continuously [13], due to the lattice distortions, without altering the lattice

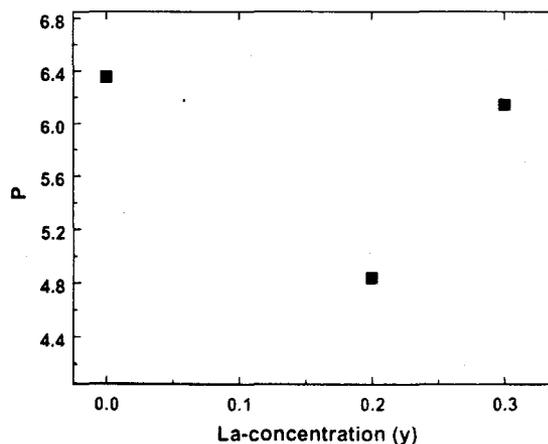


Fig. 2. Variation of the intensity ratio of the $P = ({}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / ({}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ transitions in the solid solution $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_x$. As can be seen the larger change in this ratio occurs for $y = 0.2$.

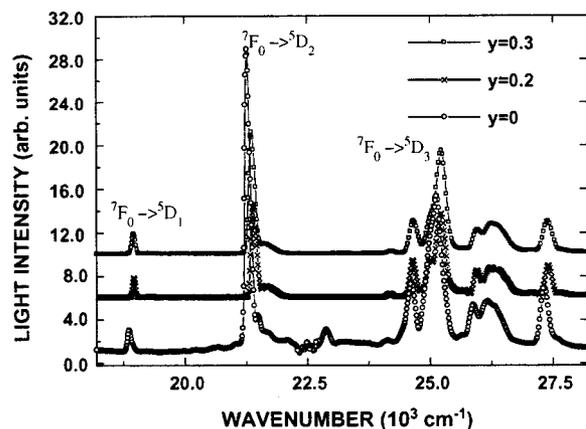


Fig. 3. Eu^{3+} excitation spectra in $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ obtained with $\lambda = 626.4$ nm. As expected from symmetry reasons for this type of compound the electric and magnetic dipole transitions can be simultaneously observed.

stability and in this particular case the solubility limit results to be very low. Fig. 1 also shows the emission spectrum for a concentration $y = 0.3$ and it can be noticed that the line intensities and line splitting get reduced relative to the other concentrations.

3.2. $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$

On the other hand, the $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ compound presented a larger solubility limit accepting a 70% of europium, while the europium compound could only take 15% of lanthanum as a maximum. There are no X-ray studies about this solid solution to know about the effect of the replacement $\text{Eu} \leftrightarrow \text{La}$ in the unit cell. However, one could assume that as the Eu^{3+} ion ionic radii is larger than the La^{3+} ion one, in the local EuO_8 polyhedral the europium-Oxygen distances are going to be shorter, producing then larger crystal fields at the impurity position. As in this case there is only one lattice site the crystal field splitting of the different Stark components is better resolved for each ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ transition, as can be seen in Fig. 4, since there is no overlapping lines coming from different centres.

As the x -europium concentration is increased the intensity of the emission lines changes. The P ratio of the forced electric (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) to the magnetic (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) dipole transitions is shown in Fig. 5. As can be seen, the ratio of intensities increases as x increases reaching a maximum value around $x = 0.8$ and for $x = 1.0$ this ratio decreases, an effect similar to the other compound. For this last x value the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transitions reach a maximum splitting. For larger concentrations not only the resolution is decreased but also the intensity diminishes, as the solubility limit is reached; a similar situation as the one found in the europium solid solution.

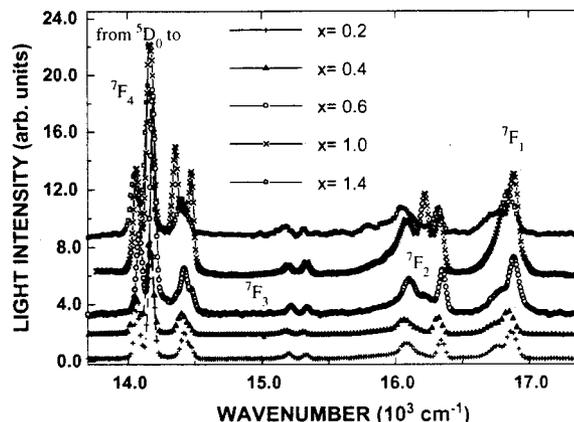


Fig. 4. The emission spectra of the Eu^{3+} ion in $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ is shown as a function of the europium concentration. The largest observed changes occur for the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ transition.

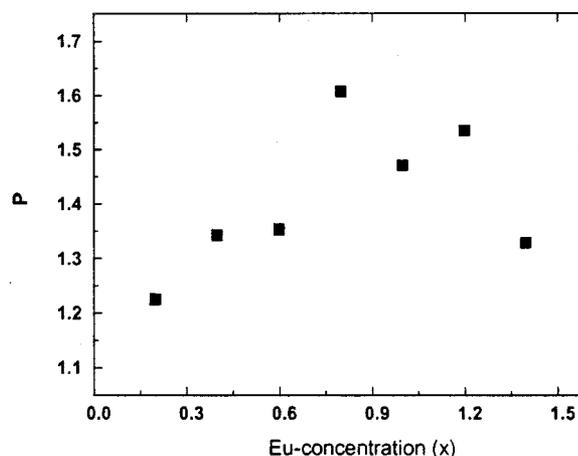


Fig. 5. This figure shows the variation in the ratio of the electric dipole to the magnetic dipole transitions, $P = ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$. One important change in this P value and in the emission spectrum occurs for $x = 1.0$.

Taibi et al. [15] studied the emission spectra of $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{BaZnO}_5$ in the region from 18180 to 18860 cm^{-1} and they mentioned that they were unable to observe the MD ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition. In our samples it was always possible to observe it for all europium concentrations in the region of 16880 cm^{-1} , being also possible to observe certain structure consisting of two lines as can be seen in Fig. 4. They also reported the crystal field parameters of the Eu^{3+} ion in this compound and a direct comparison can be made with the results of Taboada et al. [9] for the europium compound. The second order B_2^0 (333.1 cm^{-1}) parameter is almost three times the value for the same parameter in $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ (122 cm^{-1}), while B_4^0 in the La/Eu solid solution (905.1 cm^{-1}) is almost half the value in Eu/La (1523 cm^{-1}) compound; the other fourth order B_4^k

crystal field parameters are about the same order of magnitude, in the range of 1000 cm^{-1} . Being these the dominant terms in the crystal field Hamiltonian, the Stark splitting of the 7F_J and 5D_J multiplets is expected to be approximately the same and this can be appreciated in Figs. 1 and 4, in the structure of the ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ transitions.

Fig. 6 shows the excitation spectra for some selected concentrations in $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$. The results for other concentrations were similar. It can be noticed that as the Eu^{3+} concentration increases the relative intensity of the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ ($J = 1, 2, 3$) transitions decrease reach-

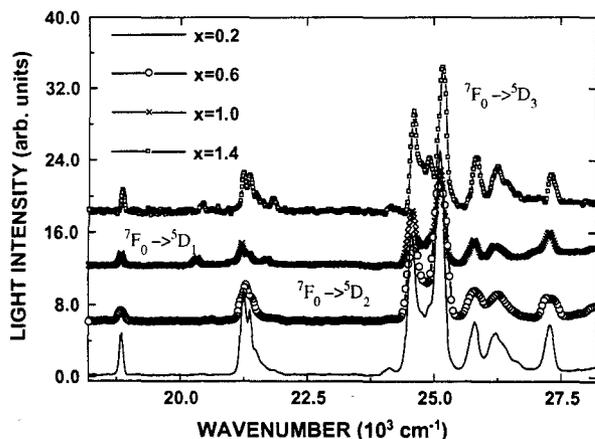


Fig. 6. Low temperature excitation spectra of the Eu^{3+} ion in the solid solution $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$, obtained with $\lambda = 705\text{ nm}$. For all x -concentration values the electronic transitions from the 7F_0 ground state to the excited 5D_J states can be clearly observed.

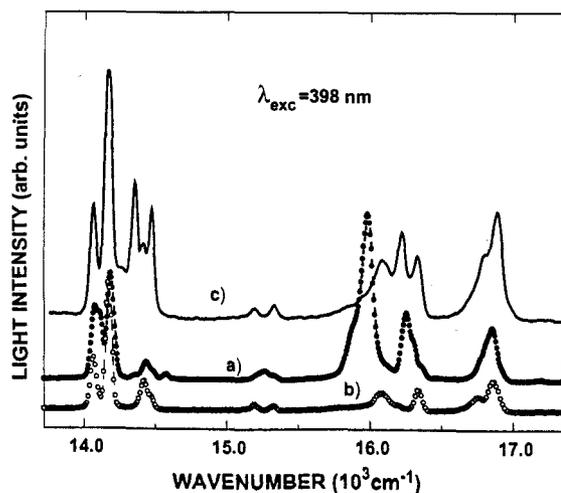


Fig. 7. This figure shows for comparison the emission spectra of the europium ion in the solid solutions (a) $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ with $y = 0.2$, (b) $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ with an equivalent impurity concentration $x = 0.2$ and (c) $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ with $x = 1.0$, concentration that gives rise to the largest changes in the multiplet Stark splitting and intensity ratio P .

ing a minimum value for $x = 1.0$. Also it can be seen that the relative intensity of the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ transition is the largest for all concentrations, while for $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ the relative intensity for the transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{2,3}$ is reversed. This might point out to a Eu^{3+} crystal lattice site with larger symmetry in the $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ solid solution.

Finally Fig. 7 shows a comparison of the emission spectra for both solid solutions with equivalent impurity concentrations: $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$, $x = 0.2$ and $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$, $y = 0.2$. Also for comparison the emission spectra of the solid solution $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ for $x = 1.0$ is included. All of the above discussed features can be clearly seen in this comparison.

4. Conclusions

The solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{BaZnO}_5$ and $\text{Eu}_{2-y}\text{La}_y\text{BaZnO}_5$ have been studied by means of the luminescence technique, using the fact that the ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ europium transitions are very sensitive to the crystal field environment. In both cases studied in this paper the local symmetry sites for the Eu^{3+} ion are low, nevertheless this technique allowed to distinguish distinct features of these transitions in both compounds. It was found that the intensities and Stark splitting for the different 7F_J multiplets changed as a function of the Eu/La impurity concentration; the largest changes were observed for $x = 1.0$ and $y = 0.2$, respectively. On the other hand, nonetheless their identical stoichiometry the limits for the solid solutions are very different, with the lanthanum compound allowing larger quantities of europium to be incorporated into the lattice. Finally, it has been shown that the trivalent europium ion can be used as a very sensitive probe of local crystalline structures.

Acknowledgments

We would like to thank DGAPA (UNAM) for support through PAPIIT program N° IN103603 and IN-113814/15. Support from SEP-CONACyT (México) through project C02-43808 is also acknowledged.

References

- [1] A. Lavat, E.J. Baram, R. Sáez-Puche, A. Salinas Sánchez, M.J. Matin Lorente, *Vib. Spectrosc.* 3 (1992) 290.
- [2] J.K. Burdett, J.F. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6571.
- [3] C. Michel, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 150; M. Taibi, J. Aride, J. Darriet, A. Boukhari, *J. Less Common Met.* 169 (1991) 217.
- [4] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 42 (1982) 176.

- [5] S. Taboada, J.E. Muñoz-Santiuste, A. de Andrés, J. Lumin. 72–74 (1997) 273.
- [6] S. Taboada, A. de Andrés, R. Sáez-Puche, J. Alloys Compd. 275–277 (1998) 279.
- [7] M. Tabi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, Phys. Status Solidi (a) 115 (1989) 523.
- [8] S. Taboada, A. de Andrés, J.E. Muñoz-Santiuste, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 8983.
- [9] S. Taboada, A. de Andrés, J.E. Muñoz-Santiuste, C. Prieto, J.L. Martínez, A. Criado, Phys. Rev. B50 (1994) 9157.
- [10] A. Hernández-Pérez, J.A. Chávez-Carvayar, M.E. Villafuerte-Castrejón, 9th Cimtec-World Ceramics Congress Ceramics: Getting into the 2000's—Part A, 1999, pp. 85–91.
- [11] J. Rodríguez-Carvajal, Fullprof. A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 1990, p. 127.
- [12] B. Henderson, G. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [13] A. Hernández-Pérez, M.E. Villafuerte-Castrejón, L. Bucio, Eu2BaZnO5 : a rietveld refinement using X-ray powder diffraction, Acta Cryst. E 61 (2005) 223.
- [14] D.J. Newman, Aust. J. Phys. 31 (1978) 79.
- [15] M. Taibi, J. Aride, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, Phys. Status Solidi (a) 115 (1989) 523.