

129



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de las soluciones sólidas formadas en los
sistemas

$\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5\text{-Nd}_2\text{BaNiO}_5$ y $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

288662

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Salvador Medrano Mejía



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

ASESOR: Profra. María Elena Villafuerte Castrejón

MÉXICO, D.F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Silvia Bello Garcés

Vocal: Prof. María Elena Villafuerte y Castrejón (Asesor)

Secretario: Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández

1^{er} sup.: Prof. Rosana Elena Ferrari Zijlstra

2^{do} sup.: Prof. José Saniger Blesa

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M.,

Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510,

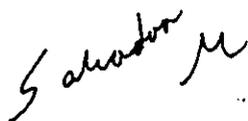
México.

Asesor:



Dra. María Elena Villafuerte Castrejón

Sustentante:



Salvador Medrano Mejía

Agradecimientos

El presente trabajo es no tanto el fruto de mi encuentro con el objeto de estudio, por más asombroso que éste pueda resultar, como de mi encuentro con otros sujetos, es a ésta cortesía de los otros a quienes se debe lo que de valioso se pueda hallar aquí; de ellos son, pues, los aciertos y a ellos esta dedicada la totalidad de mi esfuerzo.

Entre estos otros quiero mencionar en primer lugar a mis padres Salvador Medrano Covarrubias y Victoria Mejía Gámiz por su ejemplo y paciente ayuda, por su conducto se me otorgó la Beca de la Fundación Medrano para las Artes y las Ciencias sin la cual esta investigación no hubiera podido llevarse a cabo. Asimismo quiero agradecer a mis hermanos Francisco, Antonio y Gerardo por su ayuda desinteresada, a mis abuelos Jerónimo Medrano†, Domitila Covarrubias†, Raúl Mejía y Carmen Gámiz Reyes. A mis tíos Luis Medrano, Josefina Medrano, Irene Medrano†, Miguel Medrano, Jesús Medrano, Raúl Mejía Gámiz y Luz Luna por su apoyo e interés generoso y constante. A mis padrinos Sergio Mejía y Ramón Tiberio Quezada. A la abarrotada y cordial totalidad de mis primos.

Entre quienes se hallaron directamente involucrados quiero agradecer a la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón por su noble y perseverante apoyo y su gran amistad. A Leticia Bañuelos y Apuleyo Hernández por su valiosa orientación y sugerencias. A Sergio Cortéz, Martín Arriaga, Miguel Delgadillo, Antonio Cataño, Zaid y Socorro, Omar Novello y al resto de la banda del Instituto de Materiales por su ayuda desinteresada. A todos ellos gracias por su noble amistad.

A Aurora Quintero por su amorosa ayuda y entrañable comprensión. A mi compadre José Sebastián Soto Olmos por su noble amistad. A Jorge Soto y Lucila Soto por su cordial apoyo. A la banda del Cine Club: Mónica Méndez, Akinori, Román Vidal y Laura Taméz, Alejandra y Miguel Rubio, Chuatémoc, Jaime y Oana Zaldívar, Mary Paz y Adolfo por los muchos momentos de sana diversión y esparcimiento.

A mis amigos de la Facultad de Química en especial a Laura González, Mauro Aguilar, Jesús Cisneros, Humberto Ramírez y Rolando Montemayor†.

A la banda de los patolines: Jaime Loyola, Arturo Cortéz, Francisco Tello, Miguel Vázquez, Juan Manuel (a) el patolín y Kimie Suzuki.

A mis maestras Margarita Delgadillo y María Elena Salgó† por su alentador ejemplo de sabiduría.

A mis amigos de otras latitudes: Hugo Fernández de Castro, María Fernánda Santibañez y Diana Lilia Álvarez.

A los miembros del jurado por sus valiosas observaciones y comentarios.

Por último quiero agradecer al Creador por excelencia gracias al cual he conocido a todas estas maravillosas personas: *veni Creator Spiritus.*

Índice general

pag.

I - Introducción

1-1 Tres filósofos, dos libros y una caverna.....	3
1-2 Importancia de los materiales cerámicos avanzados: su ciencia y tecnología.....	7
1-3 La familia R_2BaMO_5	19
1-4 Estructura de compuestos R_2BaMO_5 con coordinación octaédrica alrededor del metal de transición M	24

II - Fundamentos teóricos

2-1 Materiales cerámicos.....	28
2-1-1 Definición.....	28
2-1-2 Estado cristalino y estructura cristalina.....	32
2-1-3 Reacción en estado sólido.....	34
2-1-4 Soluciones sólidas.....	36
2-1-4-1 Soluciones sólidas sustitucionales.....	37
2-1-4-2 Soluciones sólidas intersticiales.....	39
2-1-4-3 Mecanismos complejos de formación de soluciones sólidas.....	40
2-1-4-3-1 Sustitución por cationes de mayor carga.....	40
2-1-4-3-2 Sustitución por cationes de menor carga.....	41

2·2 Interacción entre rayos-X y estado cristalino.....	42
2·2·1 Difracción de rayos-X.....	42
2·2·2 Ley de Bragg.....	44
2·2·3 Índices de Miller.....	45
2·2·4 Red cristalina recíproca.....	47
2·2·5 Relación entre d_{hkl} , hkl y los vectores de traslación.....	49
2·3 Rayos-X.....	50
2·3·1 Generación de rayos-X.....	50
2·3·2 Absorción y filtros.....	54
2·3·3 Detección de rayos-X.....	55
2·3·4 Difracción de rayos-X en polvos.....	57

III - Métodos experimentales

3.1 Métodos de síntesis.....	61
3.1.1 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$	61
3.1.2 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$	62
3.2 Análisis por difracción de rayos-X.....	64
3.3 Determinación experimental de densidades.....	65
3.4 Determinación de parámetros de celda.....	66

pag.

IV - Resultados

4.1 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$	69
4.2 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$	76
4.2.1 Fase I.....	77
4.2.2 Fase II.....	83

V - Conclusiones

5.1 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$	88
5.2 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$	89
5.2.1 Fase I.....	89
5.2.2 Fase II.....	90
5.3 Perspectivas.....	91

Glosario	93
-----------------------	-----------

Bibliografía	97
---------------------------	-----------

Apéndice I	104
-------------------------	------------

Tarjetas PDF (Powder Diffraction File) de:

$\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ (44-466) y $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ (41-464)

pag.

Apéndice II **107**

Difractogramas representativos de las soluciones sólidas.

Apéndice III **117**

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF THE SOLID SOLUTIONS FORMED

IN THE SYSTEMS $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ AND $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

M. E. Villafuerte-Castrejón y S. Medrano-Mejía.

Capítulo I

Introducción

Pronaque cum spectent animalia cetera terram,

Os homini sublima dedit caelumque tueri

lussit et erectus ad sidera tullere vultus.

(Todas las demás criaturas miran hacia la tierra, pero al hombre se le dió un rostro para alzar los ojos a las estrellas y contemplar el cielo.)

Ovidio (*Metamorfosis*, I, 84-86)



49. GIORGIONE. *Three Philosophers in a Landscape*. Canvas. 123 x 144 cm.
Vienna, Kunsthistorisches Museum.

1-1 Tres filósofos, dos libros y una caverna

Omnis mundi creatura

Quasi liber et pictura

Nobis est et speculum

(*Todas las criaturas del mundo son casi un libro, una pintura y un espejo nuestro*)

Alan de Lille (*De Planctu Naturae*, CCX, 579A).

En el cuadro de Giorgione conocido como *Los tres filósofos* se aprecian, a una parte, ocupando aproximadamente la mitad del cuadro, una caverna orlada por un brote de hiedra, una higuera y una fuente que mana de la roca; a la otra se hallan tres hombres: uno observa atónito el fondo de la caverna, manteniendo en la mano una escuadra y un compás, mientras que los otros dos se vuelven ligeramente el uno hacia el otro, como para iniciar un discurso. De acuerdo con la interpretación del cuadro inicialmente propuesta por Christian Mechel y seguida por Salvatore Settis¹ el motivo de *Los tres filósofos* no es otro que los tres Reyes Magos, para ser más específicos se trata de la ilustración de un texto, de amplia difusión durante la Edad Media e incluso el primer *Cinquecento*, llamado *Opus imperfectum in Mattheaum*. En él se habla de un colegio, gobernado por rígidas normas, de doce *studiosores* que observan el cielo para descubrir un indicio de la venida del Mesías. El lugar elegido para tal observación era el *Mons Victoralis*, que tenía alguna caverna entre las piedras, era un lugar arbolado y dotado de fuentes que suministraban a los Sabios el agua para un baño purificador. Es ésta la gruta en donde Adán y Eva depositaron sus tesoros inmediatamente después de haber abandonado el Paraíso terrenal, dejando posteriormente su recuerdo en una especie de testamento confiado a su hijo Seth y transmitido después de generación en generación; la revelación de que Cristo ha venido tendrá lugar, pues, en el mismo sitio en el que los Progenitores comenzaron su vida terrenal tras la Caída y la Expulsión del Edén, y el tesoro de Adán será así, ofrecido como don al Mesías.

¹ Salvatore Settis. *La tempestad interpretada*. Ediciones Akal S.A. 1990.

En la pintura de Giorgione los doce estudiosos han sido reducidos, según la tradición, a tres: fijando la vista en la oscura gruta, el primer mago, ve la claridad de la estrella proclamadora, figurada aquí tan solo por una luz proveniente del vientre abrupto de la caverna que resplandece en el rostro de los sabios, el tercer mago tiene en la mano un texto de astrología que proporciona su interpretación y el segundo, inmóvil, probablemente añade la referencia a la profecía de Balaam, los tres Magos representan, por tanto, los distintos momentos del descubrimiento: la observación atenta junto al análisis riguroso, la discusión e interpretación a la luz del hecho mismo y de las anteriores lecturas del fenómeno, si bien el elemento profético no es parte del quehacer científico como se entiende actualmente.

Es esta concepción de la naturaleza como fuente primordial de revelación, ilustrada de manera contundente en el cuadro de Giorgione, la que inspira y nutre el presente trabajo. Es bien conocida, para los historiadores del pensamiento de la Edad Media y Renacentista^{2,3}, la idea de los dos libros, los dos del mismo Autor divino: uno lo constituyen las Sagradas Escrituras (*Codex scriptus*) y el otro es el texto de la naturaleza (*Codex vivus, Biblia Naturae, libri naturae*). El naturalismo, es decir, el volver los ojos hacia este último texto y buscar su desciframiento, es un rasgo distintivo del Renacimiento; lo separa de la Edad Media en donde las Sagradas Escrituras eran el manantial primordial de conocimiento del mundo y es el primer paso hacia la ciencia moderna. Galileo hablaba del gran libro del universo, que está siempre delante de nuestros ojos pero que no podemos leer si no aprendemos la escritura de que está hecho. "El libro de la naturaleza está escrito en lenguaje matemático, y sus caracteres son triángulos, círculos, y otras figuras geométricas." Esta creencia es parte integral de la tradición platónica que los humanistas trajeron de nuevo a la vida: Plotino dice del adivino que su arte consiste en "leer las letras de la naturaleza, que revelan un orden y una regla".

² Nicola Abbagnano. "Renaissance humanism". *Dictionary of history of ideas*. Charles Scribner's Sons, Vol. IV, 1973. pp. 129-136.

³ E. R. Curtius. *European Literature and the Latin Middle Ages*. Harper Torchbooks, 1953. pp. 319-326.

Ahora bien: quizá nunca se hará el suficiente hincapié en lo elemental que resulta para la ciencia el hecho de ver[†], de acuerdo a Henri Hauser "con el siglo XVI la palabra ciencia cambia de sentido, deja de designar una tradición, un tesoro que se trasmite, para designar el conocimiento de lo que es, conocimiento que se adquiere mirando las cosas".

Pero el quehacer científico no es sólo mirar las cosas: la tarea siguiente y, en cierto sentido también anterior al ver, es el discutir, la interpretación del fenómeno, como lo proclaman los Magos de Giorgione, es dialógica. Los descubrimientos se hacen y se discuten entre varios, la ciencia no es solipsismo, tampoco es la acumulación fortuita de datos tomados del mundo físico; es interpretación conjunta de la realidad.

El presente trabajo, de manera similar a los Magos de Giorgione, si bien más modesta, pretende como ellos encontrar algún rayo de luz en la enigmática opacidad de esa gruta donde se desenvuelve nuestro ser y que en más de un sentido forma parte de éste, llamada por algunos universo; intenta, asimismo, con sencillez y elocuencia semejante a la de estos sabios contribuir en algo a su desciframiento.

Ahora bien: el quehacer de la ciencia de materiales, es fuerza señalarlo, no acaba con la sola lectura del mundo natural, las más de las veces ni siquiera comienza aquí; a ésta debe sumársele la creación -si bien a partir de los elementos y principios funcionales propios de la naturaleza- de un universo cultural tangible: la ciencia de materiales a la vez crea e interpreta su objeto de estudio. Para el caso de la presente investigación el objeto de estudio es la familia de materiales cerámicos con fórmula general R_2BaMO_5 en donde R es alguna tierra rara y M es un metal de transición con capa de valencia 3d. Esta familia de cerámicos avanzados,

[†] En lengua griega el verbo εἶδον (éidon) significa lo mismo conocer que haber visto. Para Aristóteles el ojo es el más "teórico" de los sentidos: la percepción visual lo coloca sobre cualquier otro en la construcción humana de la imagen del mundo. La metáfora de la visión y de la visibilidad tiene en Platón y en los neoplatónicos un papel aún más acentuado: es por medio de ella como se califica la contemplación de la Idea (ἰδεῖν) por parte del pensamiento y la relación de la belleza con la verdad.

* Ver glosario. Algunos términos aquí usados serán explicados en el siguiente capítulo.

recientemente ha despertado gran interés entre los investigadores de la ciencia de materiales debido principalmente a la gran variedad de estructuras asociadas a una sola fórmula química, en donde no es extraño encontrar estructuras hasta hace poco tiempo desconocidas. Así, doble será el propósito para este objeto de estudio: de una parte la creación o síntesis de dos series de soluciones sólidas y de la otra la interpretación o el análisis de los materiales obtenidos.

En un deslinde más detallado estos son los objetivos del presente trabajo:

1° En los sistemas $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5\text{-Nd}_2\text{BaNiO}_5$ y $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$ encontrar las condiciones propias para realizar reacciones simples en estado sólido y formar soluciones sólidas.

2° Registrar, mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvos, cada una de las fases halladas en los sistemas de estudio y determinar sus intervalos de solubilidad.

3° Medir experimentalmente las densidades de las series de muestras pertenecientes a las soluciones sólidas encontradas, con el fin de determinar los mecanismos de formación de las soluciones sólidas.

4° De ser posible en esta etapa de investigación, obtener información cuantitativa de los parámetros de celda a partir de los datos de difracción de rayos-X obtenidos de las muestras.

5° Preparar mediante moldeo y sinterización, las muestras de las soluciones sólidas para la evaluación futura de las propiedades magnéticas y ópticas.

En este punto es justo hacer notar que el presente trabajo es tan sólo el comienzo en el estudio de los sistemas seleccionados, la totalidad de los frutos de esta búsqueda se encuentran más allá del alcance del autor y sólo serán apreciables en la medida en que se involucren en ella, como de hecho ha sucedido desde su inicio, el ingenio y talento de otros investigadores.

En lo que sigue de esta exposición se tratará de responder a la pregunta ¿por qué crear e investigar un material cerámico avanzado y, en particular, por qué un cerámico de la familia

* Ver glosario.

seleccionada? El siguiente capítulo, titulado "Fundamentos teóricos", se compone, por una parte, de un repaso de los elementos conceptuales útiles en la descripción de un material cerámico, desde su definición y taxonomía hasta las consideraciones morfológicas del estado cristalino, y, por la otra parte, de los principios teóricos mediante los cuales opera la técnica analítica más importante para su caracterización: los rayos-X. El tercer capítulo, "Métodos experimentales", responderá de manera pormenorizada a la pregunta ¿Cómo se hizo la investigación? No es necesario aclarar el contenido de los siguientes capítulos: "Resultados" y "Conclusiones".

1.2 Importancia de los materiales cerámicos avanzados: su ciencia y tecnología

De poco tiempo a esta parte, con el uso de materias primas sintéticas desconocidas hasta hace unos 50 años, los materiales cerámicos avanzados⁴ han modificado sustancialmente no sólo las relaciones de consumo y producción tecnológica en nuestras sociedades, sino también la manera misma en que se conciben y conciben al mundo.^{4 5} La red mundial de comunicaciones, la automatización de los procesos industriales, los descubrimientos espaciales, las teorías matemáticas asociadas al incremento en la capacidad de cálculo de las computadoras, como lo son las dinámicas no lineales, las lógicas no binarias, incluso el concepto mismo de demostrabilidad⁶ son sólo algunos ejemplos de cómo innovaciones tecnológicas en donde se inscribe el desarrollo de materiales cerámicos avanzados han incidido directamente en la vida diaria del hombre y forjado su visión del mundo. Cambios tan sutiles y a la vez tan hondos para la conciencia humana como el tránsito de una civilización, por doble herencia: griega y judía, centrada en la palabra (logocéntrica) a una cultura predominantemente visual⁷ (eidocéntrica) son inexplicables sin el amplio uso de sistemas de desplegado óptico, en los cuales muchos de sus componentes esenciales son cerámicos avanzados: desde las pantallas fluorescentes de los televisores hasta los modernos procesos de impresión. El que el carácter y el temple del hombre

* Ver glosario.

⁴ W. D. Kingery. *High Tech Ceramics*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, pp.31-40.

⁵ S. Saito. *High Tech Ceramics*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, pp. 41-56.

⁶ John Horgan. *Scientific American*. October 1993, pp. 74-82.

⁷ George Steiner. *En el Castillo de Barba Azul*. Editorial Gedisa, S. A., Barcelona, 1991.

en una determinada época sea función de los materiales de su civilización no es, pues, una mera fantasía hesiódica.

De acuerdo con un grupo de investigadores de las políticas científicas para el desarrollo⁸, las áreas en las que los descubrimientos científicos han tenido un impacto más hondo en la vida del hombre, considerando la historia humana en su conjunto, son:

- 1 - Capacidad de almacenamiento de datos en memoria.
- 2 - Distancia de comunicación.
- 3 - Capacidad de almacenamiento líquido.
- 4 - Poder en una sola fuente.
- 5 - Área de poder destructivo.
- 6 - Precisión en manufactura.
- 7 - Velocidad en realización de operaciones mentales.
- 8 - Capacidad de almacenamiento de datos en memoria (directamente accesible).
- 9 - Velocidad de comunicación.
- 10 - Velocidad de viaje en la Tierra.

A excepción probablemente del área de poder destructivo no hay punto de esta lista en el que los materiales cerámicos no desempeñen un papel importante e incluso decisivo.

Sean un ejemplo, tomado *cum granu salis*, a modo de ilustración. En la figura 1-1 se muestra la estructura de una perovskita caracterizada por una fórmula general ABX_3 ; los átomos *A* y *B* son cationes metálicos mientras los átomos *X* son aniones no metálicos. En cuanto a su estructura

⁸ Rustom Roy. *Ceramics and Civilization*. Volume III. American Ceramics Society, Inc., 1986.

las perovskitas, de manera característica, forman octaedros en las esquinas de sus celdas, alrededor de los átomos B^9 .

Ahora bien: muchas perovskitas son algo distorsionadas ya que el átomo central A es demasiado pequeño en relación al catión B . Esta diferencia ocasiona que los átomos X , y en algunos casos también los átomos B , cambien su posición. Los octaedros formados alrededor del catión B , perfectamente alineados en la estructura ideal de una perovskita, son, pues, inclinados y girados; la estructura de la celda unitaria alrededor de los cationes A se colapsa y pierde simetría. El efecto en las propiedades del material de estas pequeñas deformaciones es no pocas veces considerable como en el caso del titanato de bario $BaTiO_3$.

Estructura de las Perovskitas

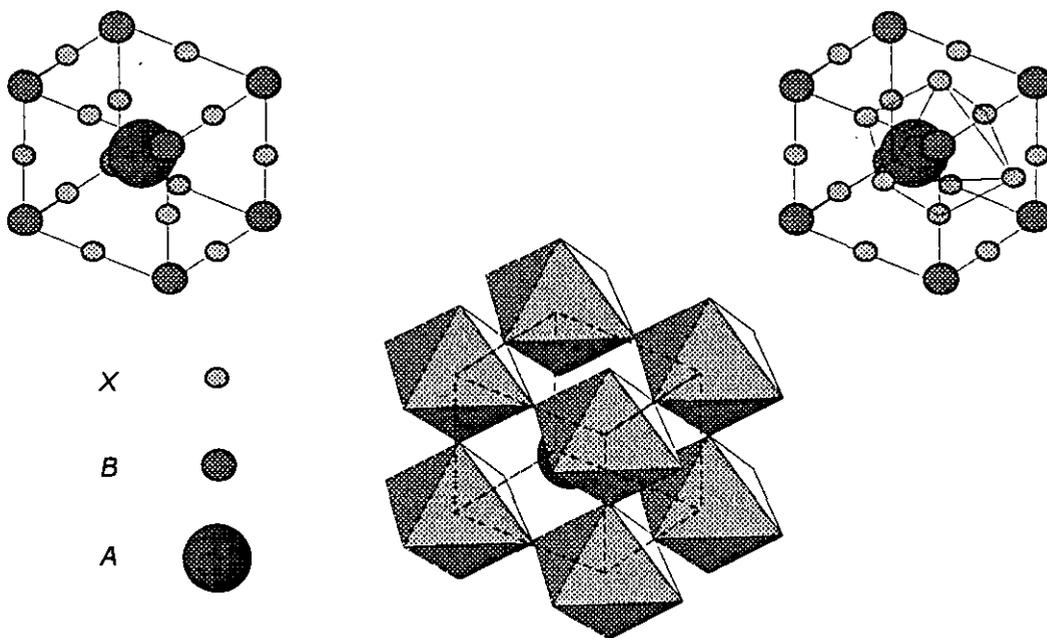


Figura 1-1

Aquí, no sólo hay cierta inclinación de los octaedros formados alrededor del catión B , también existe un pequeño corrimiento del catión B en relación al centro del octaedro (ver figura 1-2). Tal

⁹ Robert M. Hazen. *Scientific American*, June 1988, pp. 74-81.

"descentralización" de iones cargados positivamente genera una polaridad eléctrica en los cristales de la perovskita, es decir, los extremos son cargados: uno positivamente y el otro negativamente. Mas aún: la dirección de la descentralización puede cambiarse con sólo someter la muestra a un campo eléctrico. A estos materiales, capaces de ser polarizados y revertir su polaridad se les conoce como ferroeléctricos y a dicho fenómeno se le llama histéresis ferroeléctrica^{10 11}.

Titanato de Bario $BaTiO_3$.

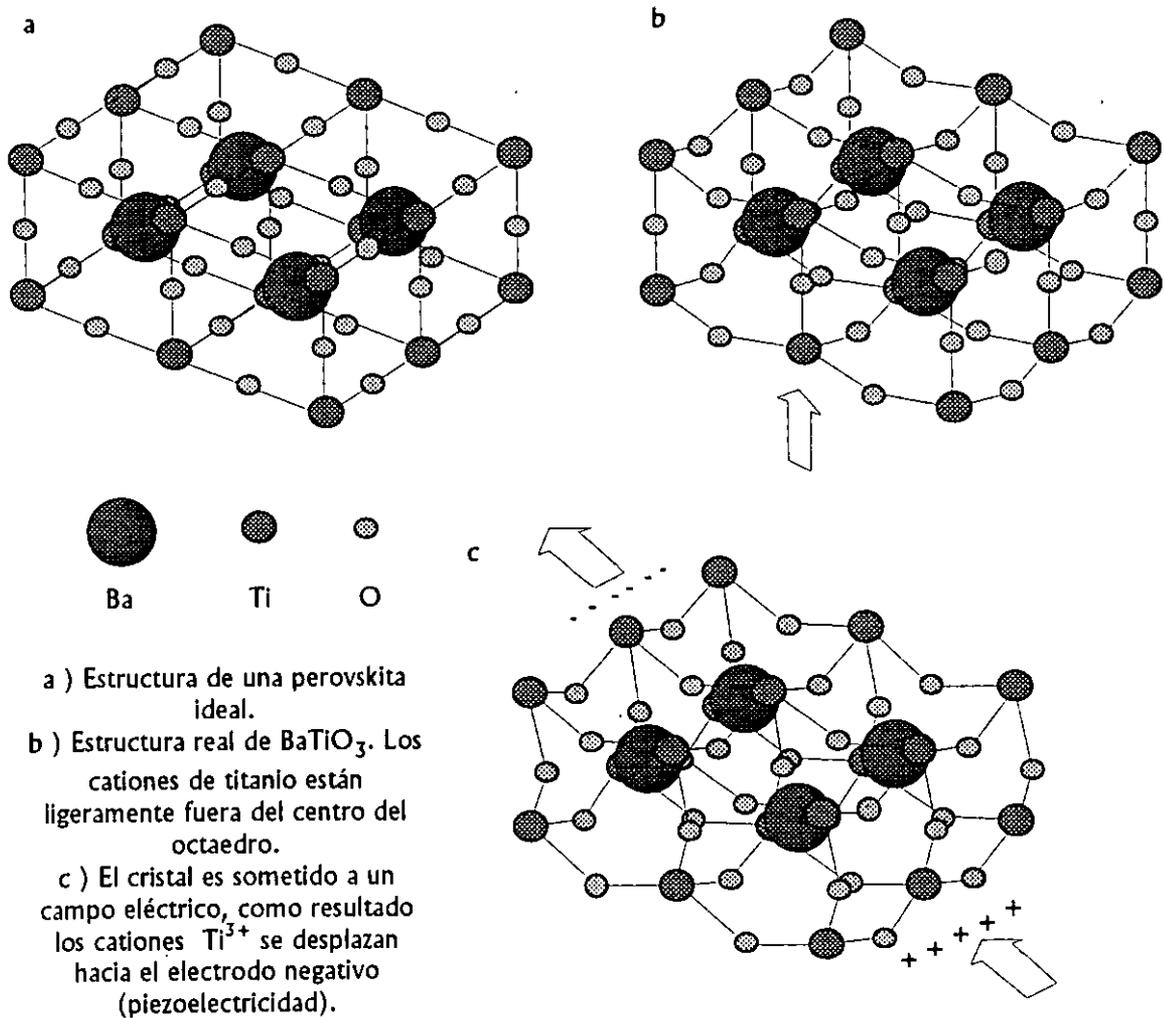


Figura 1-2

¹⁰ Robert M. Hazen. *Scientific American*, June 1988, pp 74-81.

¹¹ R. W. Whatmore. *Fundamentals of Ceramic Engineering*. Elsevier Science Publishers, 1991, pp. 223-250.

En la figura 1-3 se presenta una gráfica de campo eléctrico aplicado, H , contra polarización o flujo magnético, B . Aquí, un material ferroeléctrico policristalino es polarizado, es decir, los distintos cristales del material, inicialmente con orientaciones polares aleatorias son ahora orientados preferencialmente por acción del campo eléctrico. A partir de este momento la orientación preferencial sólo puede revertirse cuando el valor del campo eléctrico es igual y de signo opuesto al campo eléctrico coercitivo H_c . Cuando el campo eléctrico es cero ($H = 0$) el material sigue polarizado con un flujo de campo magnético llamado flujo magnético remanente B_R .

Las aplicaciones de los materiales ferroeléctricos van de los magnetos para motores y generadores eléctricos -altos flujos magnéticos remanentes- a su uso en cintas, discos y cabezas para grabación magnética -susceptibilidad magnética alta.

Ciclo de histéresis ferroeléctrica

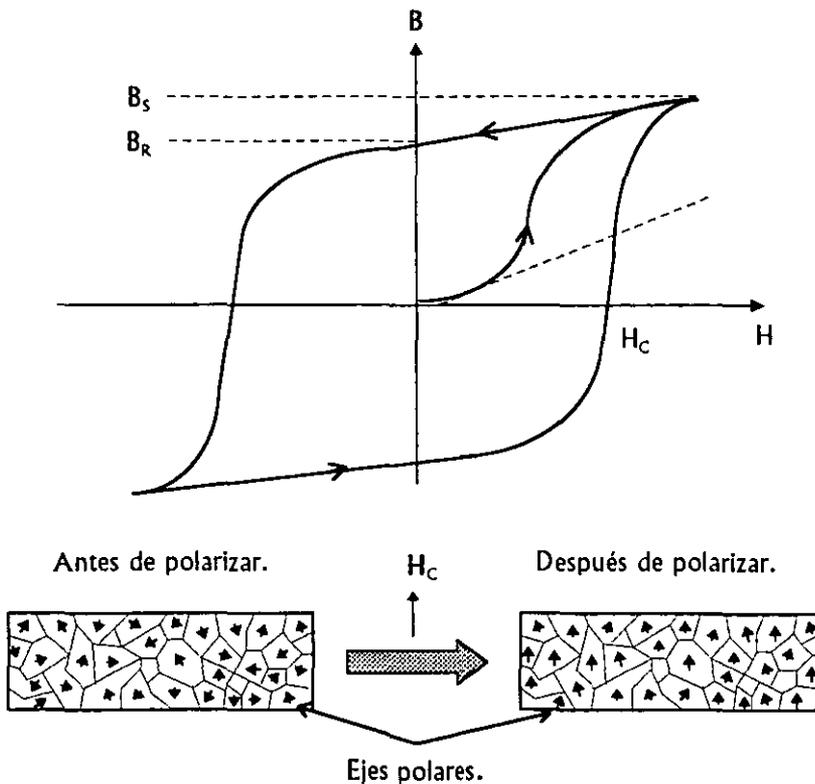


Figura 1-3

Para el caso del titanato de bario, sus cationes Ti^{3+} descentralizados pueden almacenar eficientemente y liberar energía eléctrica. Así, mientras aumenta el campo eléctrico aplicado la estructura se deforma en mayor medida, pero al disminuir la estructura retorna lentamente a su forma original liberando la energía almacenada. Esto permite el uso del titanato de bario como capacitor y en protectores de voltaje.

Otra propiedad importante del titanato de bario es la piezoelectricidad. Cuando un campo eléctrico externo mueve los átomos de titanio, cambiando la morfología cristalina (ver figura 1.2c), se produce un alargamiento del material; contrariamente, si el material es sometido a una deformación mecánica producirá un campo eléctrico. Las aplicaciones de la piezoelectricidad son de lo más variadas: filtros de frecuencias, sensores de movimiento, bocinas, micrófonos, etc.

Pasemos ahora, después de esta breve ilustración, de lo específico a lo general; del ápice de la estructura atómica y las propiedades de un material a la base de sus aplicaciones tecnológicas y su importancia económica.

La figura 1.4 es una suerte de electrocardiograma de las sociedades industriales en los últimos 60 años¹². Tres son los estratos en donde se traza el latido de estas sociedades: arriba se tiene los ritmos de contracción y expansión de los mercados, en medio se aprecian las sístoles y diástoles propias de la innovación tecnológica y en el sustrato inferior aparece la onda de descubrimientos científicos como lo son la teoría cuántica o el principio de relatividad, todavía más abajo se encuentran las fuentes energéticas primarias de cada etapa tecnológica. Ahora bien: dos son las reflexiones que se desprenden de la observación detallada de esta figura. 1º El desfaseamiento entre las distintas ondas obedece al retraso en la aplicación tecnológica de los descubrimientos científicos. 2º Al correr de los años este retraso es menor, es decir el desarrollo tecnológico de los descubrimientos científicos es más inmediato.

* Ver glosario.

¹² S. Saito. *High Tech Ceramics*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, pp. 41-56.

Para el caso de las cerámicas avanzadas, en la figura 1-5 se muestra un cuadro del desarrollo que guardaban en 1987 de acuerdo con sus distintas aplicaciones¹³.

Transformación de los descubrimientos científicos en tecnologías.

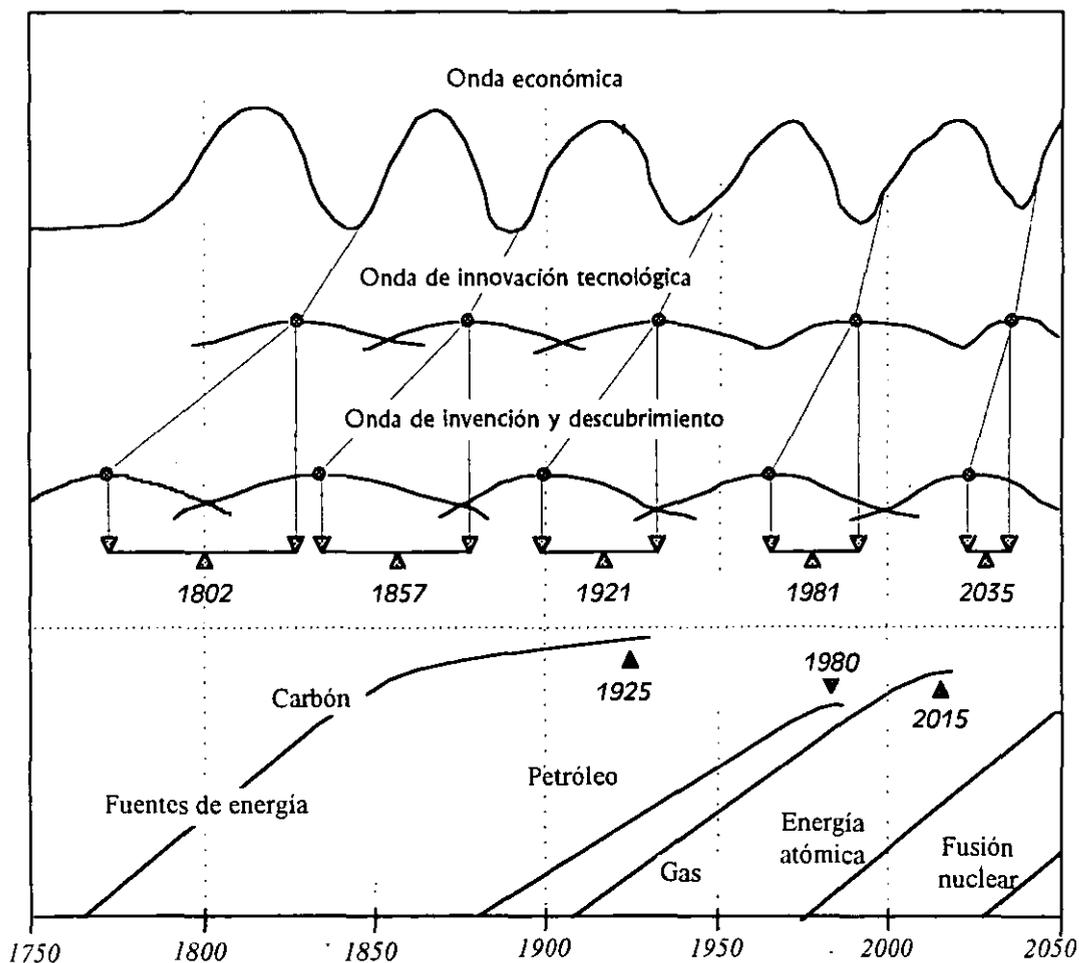
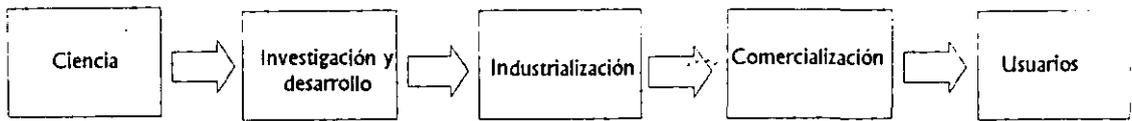


Figura 1-4

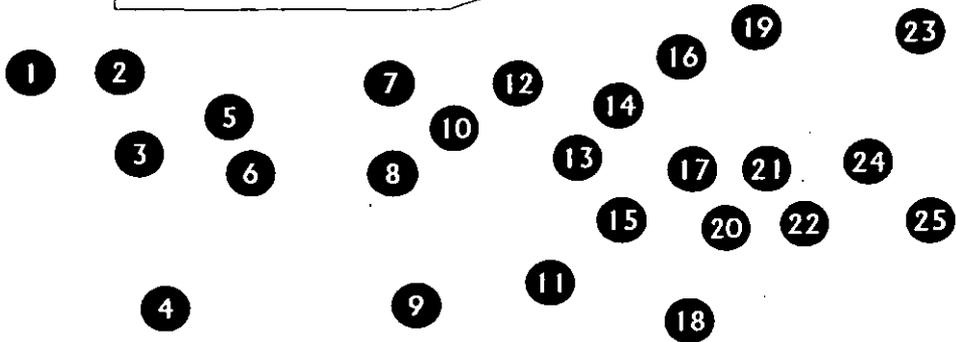
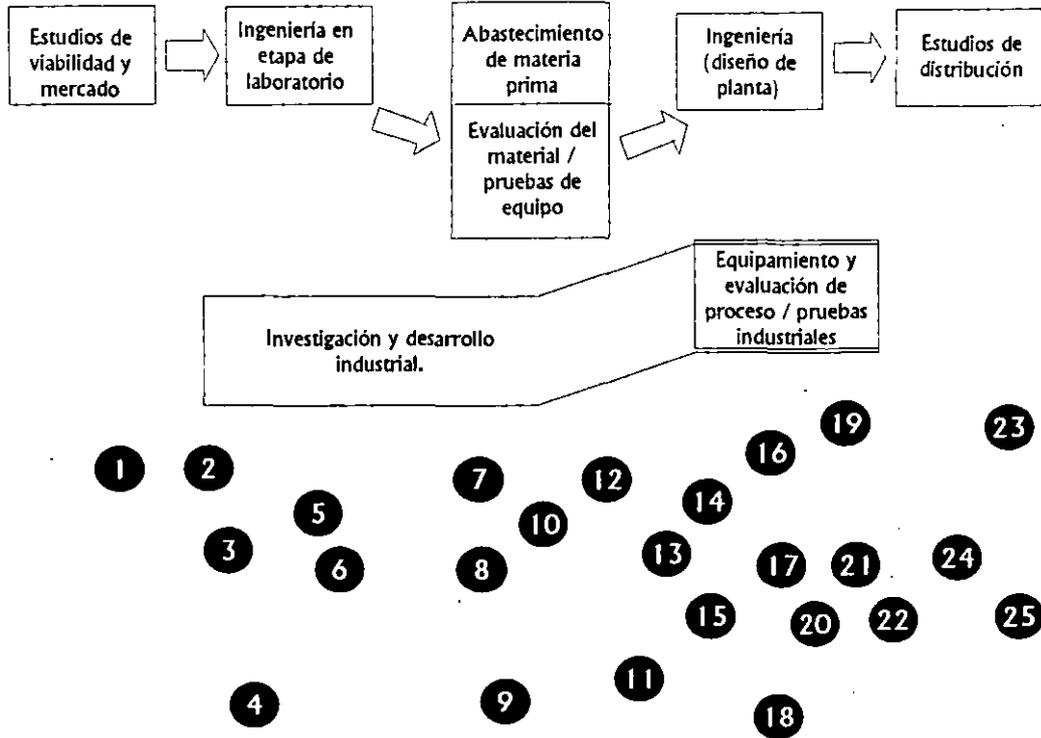
Las figuras 1-4 y 1-5, si bien proporcionan una imagen útil de los estados y ritmos del desarrollo tecnológico, llevan consigo algunos errores implícitos. El primero es suponer que el desarrollo de la ciencia conduce necesariamente al desarrollo tecnológico. La visión tradicional de la ciencia como un árbol nutrido por recursos económicos y humanos, cuyos frutos son forzosamente el desarrollo de tecnologías, empieza en la actualidad a mostrarse errónea y a debilitarse. Es

¹³ S. Saito. *Ibid.*

Estados de desarrollo de las cerámicas avanzadas. (1987)



Labores asociadas



- ① Sellos ② Partes de motor ③ Materiales para herramientas ④ Materiales para reactores de fusión nuclear ⑤ Resinas de intercambio iónico ⑥ Partes de válvulas ⑦ Soportes ⑧ Placas de vibración acústica ⑨ Escudos de neutrones ⑩ Huesos artificiales ⑪ Electrodo para celdas de combustión, absorbedores ⑫ Cojinetes ⑬ Partes antifricciónantes ⑭ Raíces artificiales de dientes. ⑮ Cabezas magnéticas. ⑯ Refractarios, crisoles, protección de tuberías, toberas. ⑰ Tableros para circuitos integrados ⑱ Materiales de control ⑲ Materiales para recubrimiento continuo. ⑳ Sensores ㉑ Paquetes de circuitos integrados ㉒ Partes piezoeléctricas. ㉓ Placas resistentes al calor y placas de radiación de calor. ㉔ Partes de maquinaria de precisión ㉕ Capacitores, termistores y varistores.

Figura 1-5

preciso, pues, sustituir esta visión tradicional: la ciencia y la tecnología son dos árboles distintos, cada uno alimentado por recursos económicos y humanos, cuyos frutos son de distinto orden y cometido: en el caso de la ciencia, de una parte, su flor es la comprensión del fenómeno natural por sí mismo; en el de la tecnología, de la otra, sus frutos son los bienes tecnológicos.

Desde luego: ciencia y tecnología no son árboles separados; juntos, si sus nexos son próximos y fluidos, se interfecundan y mutuamente se enriquecen. Siguiendo la metáfora de los dos árboles es posible pensar en sus nexos como en pájaros o mariposas que cumplen la labor de fecundación, dicha faena, para darse precisa también de recursos económicos y humanos.

El segundo error es concebir la labor de fecundación como unidireccional, las aves, de acuerdo con esta visión, sólo vuelan de la esfera de lo científico a la del campo de las aplicaciones tecnológicas; no es así: en la ciencia de materiales es muy común primero encontrar un material con alguna propiedad y aplicación relevante y después desarrollar los principios que expliquen la naturaleza especial de sus propiedades. Los casos inversos, como el de las cerámicas sol-gel, de un material diseñado con base en principios científicos y después creado, son más bien raros.

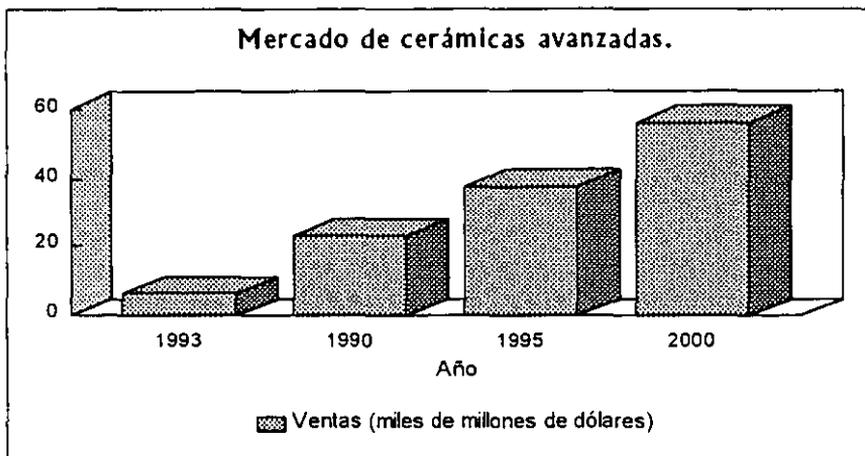
De acuerdo con Rustom Roy¹⁴ los factores empíricos que conducen a una ciencia de materiales útil son: 1º La invención de un nuevo material conduce a una nueva rama de la ciencia de materiales, no viceversa. 2º La ciencia de materiales de la posguerra dió grandes pasos como resultado de los descubrimientos, mayormente empíricos y parcialmente serendípicos de nuevos materiales. 3º La serendipia (suerte + respuesta informada) es más importante que la complejidad del fenómeno.

Es pertinente aquí explicar el neologismo "serendipia". Esta palabra viene del inglés *serendipity*, término acuñado por Horace Walpole (circa 1754) después de su cuento *The Three Princes of Serendip* (Los tres príncipes de Serendip, esto es de Ceilán). En él los tres príncipes realizaban afortunados descubrimientos de manera accidental. En general serendipia se refiere a la

¹⁴ Rustom Roy. *Ceramics and Civilization*. Volume III. American Ceramics Society, Inc., 1986.

búsqueda con un elemento fortuito, a una parte, y cierta actitud de atenta e informada expectación, a la otra¹⁵.

Una vez hechas estas salvedades es posible concluir, a partir de la información presentada en las figuras 1-4 y 1-5, que en las crestas actual y futura de la innovación tecnológica es y será clara la relevancia de los materiales cerámicos avanzados: desde sectores tan prometedores bajo un punto de vista energético y ambiental como lo son la manufactura de motores cerámicos, la creación de reactores de fisión nuclear, las celdas solares y de combustión y sensores de oxígeno hasta terrenos en donde el beneficio tecnológico es palpable e inmediato como la medicina, con los biomateriales y las aplicaciones de superconductores en diagnóstico, las cerámicas avanzadas son ya menos una promesa y más una realidad^{16 17 18 19}.



Gráfica 1-1

A fin de dar una idea de su auge y versatilidad en la gráfica 1-1 se muestra el crecimiento del mercado mundial de cerámicas avanzadas^{20 21}. Las gráficas 1-2 y 1-3, por su parte, muestran la

¹⁵ Webster's New World Dictionary of the American Language. The World Publishing Company, 1957.

¹⁶ W. D. Kingery. *High Tech Ceramics*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, pp.31-40.

¹⁷ Rustum Roy. *Ceramics and Civilization*. Volume III. American Ceramics Society, Inc., 1986.

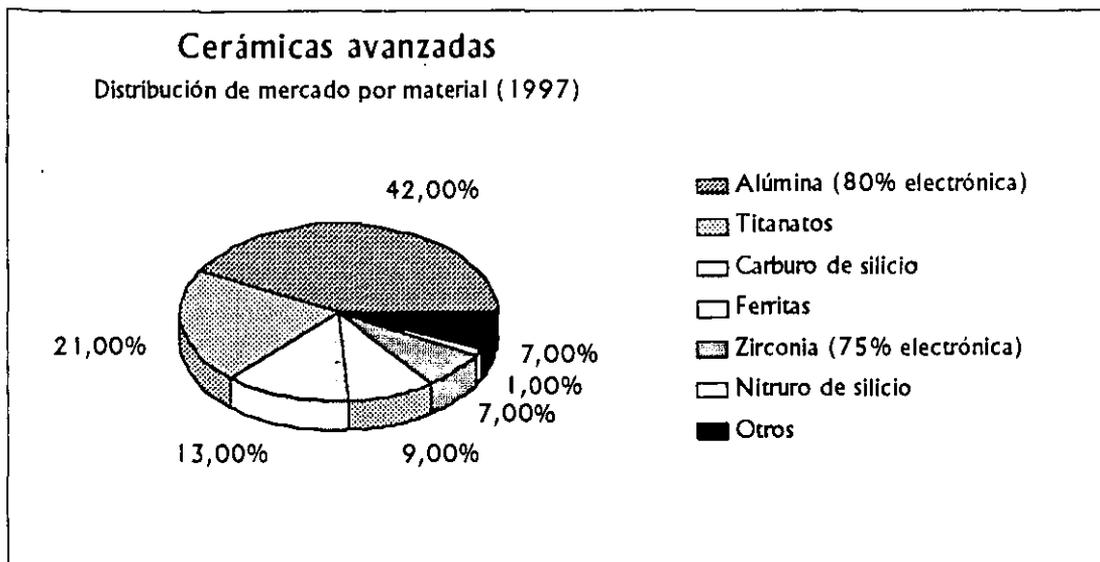
¹⁸ S. Saito. *High Tech Ceramics*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, pp. 41-56.

¹⁹ P. Vincenzini. *Fundamentals of Ceramics Engineering*. Elsevier Science Publishers, 1991.

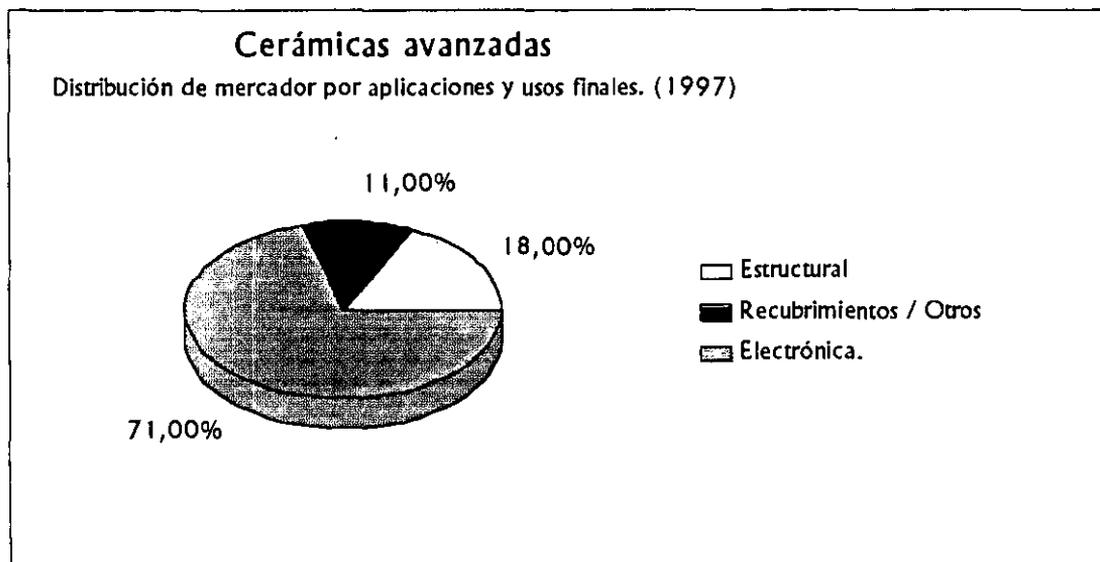
²⁰ S. Saito. *Ibid.*

²¹ Maxine Savitz. *American Ceramic Society Bulletin*, Jan. 1999, pp. 53-56.

distribución de los mercados en 1997 por material y por su aplicación respectivamente²². En un deslinde más detallado, las gráficas 1·4 y 1·5 proporcionan un panorama del mercado de las cerámicas eléctricas en los años 1994 y 2000²³.



Gráfica 1·2



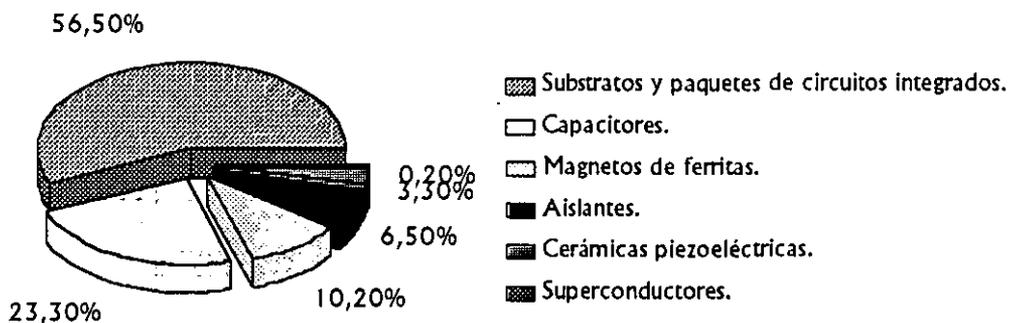
Gráfica 1·3

²² Maxine Savitz. *Ibid.*

²³ Thomas Abraham. *American Ceramic Society Bulletin*. Feb. 1996, pp 47-49.

Mercado de cerámicas eléctricas.

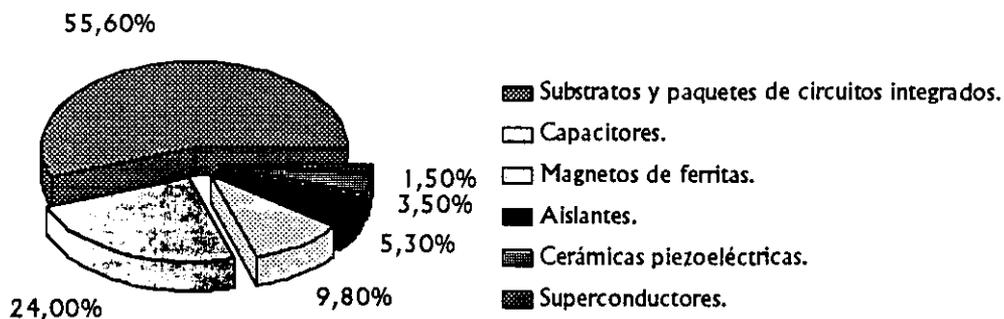
(1994)



Gráfica 1-4

Mercado de cerámicas eléctricas

(2000)



Gráfica 1-5

En suma: el sector productivo de materiales cerámicos avanzados no sólo es promisorio y está en constante crecimiento, al correr de los años también se ha diversificando y parcelas hasta hace poco tiempo inexistentes, como es el caso de los superconductores, van tomando su lugar

en el mercado²⁴ (ver gráficas 1·4 y 1·5). La investigación científica de tales materiales, de consuno con el desarrollo de sus aplicaciones, es una faena por sí misma vital, estimulante y llena de sorpresas con el ingrediente adicional de tener un hondo impacto en la vida humana de nuestros días.

Dentro de las cerámicas avanzadas los óxidos de la familia R_2BaMO_5 han resultado de particular interés debido a la gran variedad de estructuras, y por tanto de propiedades, que pueden encontrarse con esta fórmula química.

1·3 La familia R_2BaMO_5

Los óxidos ternarios de la forma R_2BaMO_5 en donde R es alguna tierra rara y M es un metal de transición con capa de valencia $3d$ forman una gran familia de compuestos con cuatro tipos de estructuras cristalinas caracterizadas por sus diferentes poliedros con oxígenos coordinados alrededor de un metal de transición divalente M^{+2} . Las posibles coordinaciones son plano cuadrado (P), tetraédrica (T) (coordinación 4, por ejemplo C4P o C4T), pirámide cuadrada (C5) y octaédrica (C6)^{25 26 27 28 29 30 31}. A la gran variedad de estructuras cristalinas de dicha familia corresponde un extenso abanico de propiedades magnéticas y ópticas. Si bien estos compuestos son aislantes, los superconductores de alta temperatura con fórmula

²⁴ Thomas Abraham. *Ibid.*

²⁵ A. de Andrés, S. Taboada, J.L. Martínez, A. Salinas, J. Hernández y R. Sáez-Puche. *Physical Review B*, Vol. 47, No. 22, (1993), pp 14898-14904.

²⁶ E. García-Matres, J. L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, J. A. Alonso, A. Salinas-Sánchez y R. Sáez-Puche. *Journal of Solid State Chemistry*, **103**, (1993), pp. 322-333.

²⁷ J. Hernández-Velasco, A. Salinas-Sánchez y R. Sáez-Puche. *Journal of Solid State Chemistry*, **110**, (1994), pp. 321-329.

²⁸ Araceli E. Lavat, Enrique J. Baran, Regino Sáez-Puche, Antonio Salinas-Sánchez y Manuel J. Martín-Llorente. *Vibrational Spectroscopy*, **3**, (1992), pp. 291-298.

²⁹ R. Sáez-Puche, J. M. Coronado, C. L. Otero-Díaz y J. M. Martín-Llorente. *Materials Chemistry and Physics*, **34**, (1993), pp. 233-237.

³⁰ R. Sáez-Puche y J. Hernández-Velasco. *Advanced Materials Research*, Vols. 1-2, (1994), pp. 65-82.

³¹ A. Salinas-Sánchez, J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche y J. L. Martínez. *Journal of Solid State Chemistry*, **100**, (1992), pp. 201-211.

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_{1+x}\text{CuO}_{5-\delta}$ pertenecen a la familia de estructuras tipo Nd_2BaMO_5 ($M=\text{Pt,Pd,Cu}$) con coordinación del metal M en un plano cuadrado (C4P). Asimismo compuestos con estructura de pirámide cuadrada (C5) alrededor del metal de transición M llamados "fases verdes" se encuentran como impurezas en la síntesis de superconductores de alta temperatura con fórmula $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ³². Así, el reciente interés en los compuestos de la familia $R_2\text{BaMO}_5$ se debe no sólo a la gran variedad de estructuras y propiedades que por sí mismos presentan; a ello contribuye también el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura con estructuras, ya sea del compuesto principal o de las impurezas, semejantes a los cerámicos de dicha familia. Es dable suponer, por tanto, que del estudio comparativo de superconductores y aislantes de la familia $R_2\text{BaMO}_5$ se desprendan algunas respuestas con respecto al fenómeno de la superconductividad de alta temperatura.

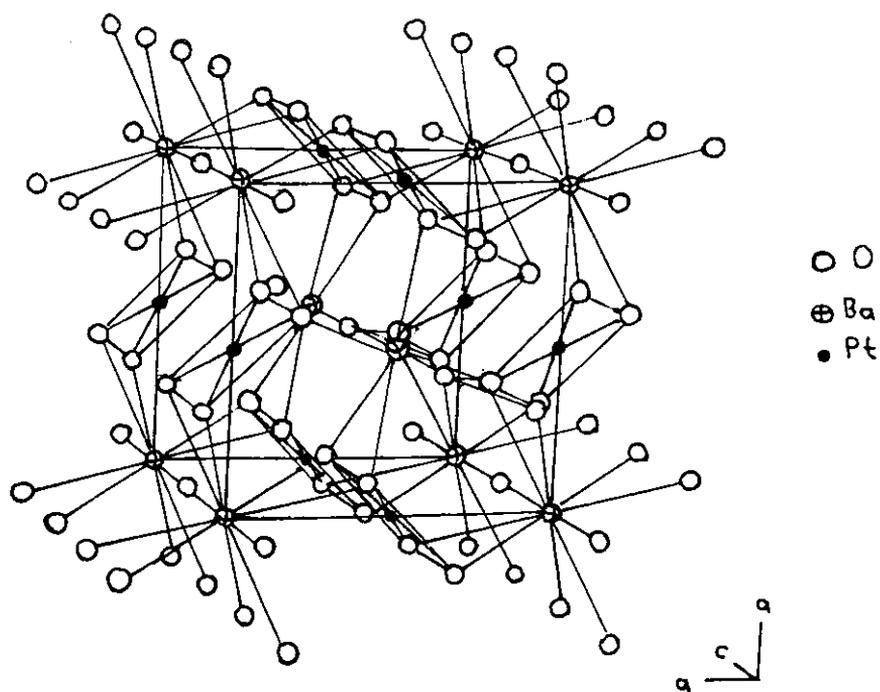
El primer tipo estructural está representado, como ya se ha dicho, por Nd_2BaMO_5 ($M=\text{Pt,Pd,Cu}$) con coordinación del metal M en un plano cuadrado (C4P). El segundo tipo estructural está representado por $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ que pertenece al grupo espacial $I4/mcm$. Este sistema se caracteriza por la presencia de grupos tetraédricos ZnO_3 (C4T). La tercera estructura, con pirámides cuadradas (C5), es la coordinación más común de M y está representada por $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (grupo espacial $Pnma$). El cuarto y último tipo estructural está representado por $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ (grupo espacial $Immm$) en donde el ion Ni^{2+} presenta una coordinación de oxígenos octaédrica (C6). La figura 1-6 muestra gráficamente cada uno de los tipos estructurales comentados arriba, la tabla siguiente, por su parte, resume los hallazgos estructurales para las posibles combinaciones de lantanoides y metales de transición con fórmula $R_2\text{BaMO}_5$ ^{33 34}.

³² A. Salinas-Sánchez, J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvahal, R. Sáez-Puche y J. L. Martínez. *Journal of Solid State Chemistry*, **100**, (1992), pp. 201-211.

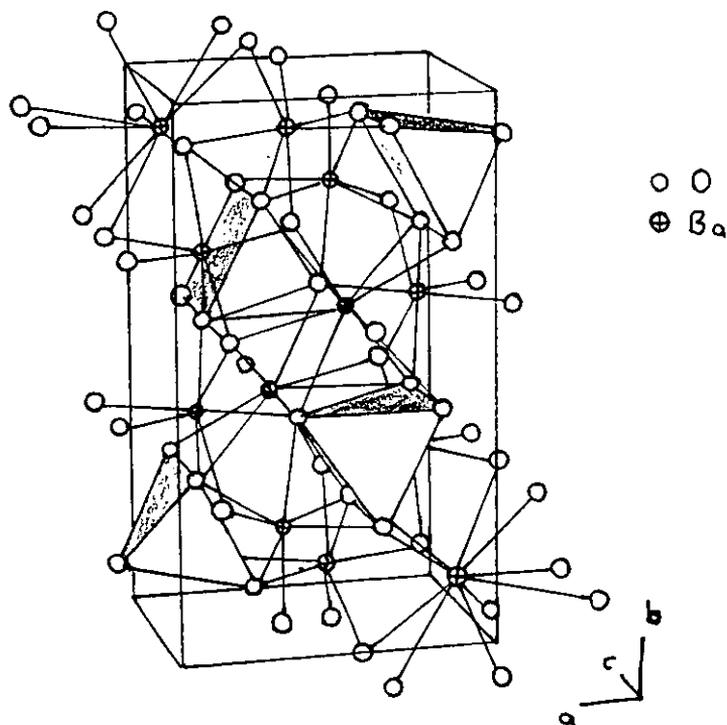
³³ Araceli E. Lavat, Enrique J. Baran, Regino Sáez-Puche, Antonio Salinas-Sánchez y Manuel J. Martín-Llorente. *Vibrational Spectroscopy*, **3**, (1992), pp. 291-298.

³⁴ R. Sáez-Puche y J. Hernández-Velasco. *Advanced Materials Research*, Vols. 1-2, (1994), pp. 65-82.

Tipos estructurales de la familia R_2BaMO_5 .



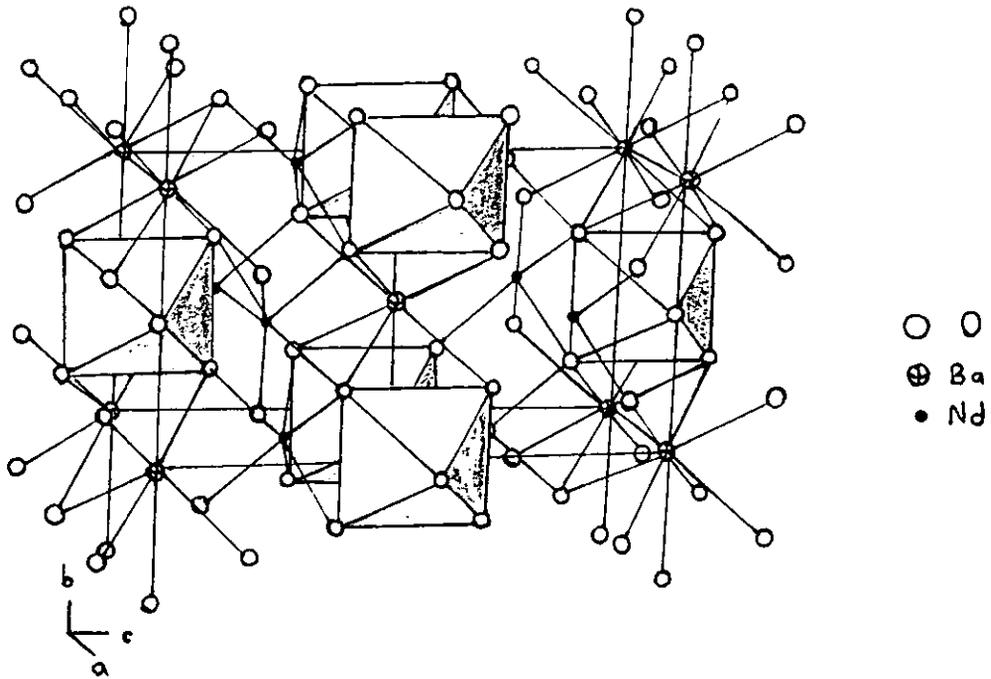
a) Coordinación plano cuadrada Nd_2BaMO_5 (M = Pt, Pd, Cu).



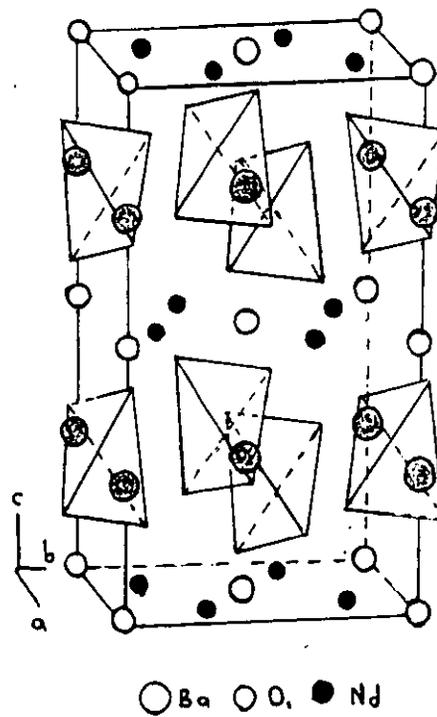
b) Coordinación de pirámides cuadradas por Sm_2BaCuO_5 (grupo espacial Pnma).

Figura 1· 6 (a y b)

Tipos estructurales de la familia R_2BaMO_5 .



c) Coordinación de oxígenos octahédrica Nd_2BaNiO_5 (grupo espacial $Immm$).



d) Coordinación tetraédrica La_2BaZnO_5 (grupo espacial $I4/mcm$).

Figura 1·6 (c y d)

Fases estructurales encontradas en óxidos de la familia R_2BaMO_5 .

A = Sm_2BaCuO_5 . *Pnma* pirámides cuadradas C5.

Γ = La_2BaZnO_5 . *I4/mcm* coordinación tetraédrica C4T.

Δ = Nd_2BaNiO_5 . *Immm* coordinación octaédrica.

Φ = Nd_2BaPtO_5 . *P4/mbm* plano cuadrado C4P.

Ξ = Fases nuevas.

	Co	Ni	Cu	Zn	Pd	Pt
La			Φ	Γ	Φ	
Ce						
Pr	Δ	$\Delta\Xi$				
Nd	Δ	Δ	Φ	Γ	Φ	Φ
Sm	Δ	Δ	A	A	Φ	Φ
Eu	Δ	Δ	A	A	Φ	Φ
Gd	Δ	Δ	A	A	Φ	Φ
Tb	A $\Delta\Xi$	Δ			Φ	
Dy	A $\Delta\Xi$	Δ	A	A		
Y	A	Δ	A	A		
Ho	A $\Delta\Xi$	Δ	A	A		
Er	A $\Delta\Xi$	Δ	A	A		
Tm	A $\Delta\Xi$	A $\Delta\Xi$	A	A		
Yb	A	A $\Delta\Xi$	A			
Lu	A	A	A			

1-4 Estructura de compuestos R_2BaMO_5 con coordinación octaédrica alrededor del metal de transición M

Dentro de los óxidos cerámicos con estequiometría R_2BaMO_5 el grupo estructural más interesante es quizá el representado por el compuesto Nd_2BaNiO_5 con oxígenos coordinados de manera octaédrica alrededor del níquel, como varias de las soluciones sólidas encontradas en el presente trabajo pertenecen a este tipo estructural, vale la pena ahondar en sus características. Dos son los rasgos notorios de tal estructura:

Estructura de compuestos R_2BaNiO_5 y coordinación octaédrica alrededor del níquel.

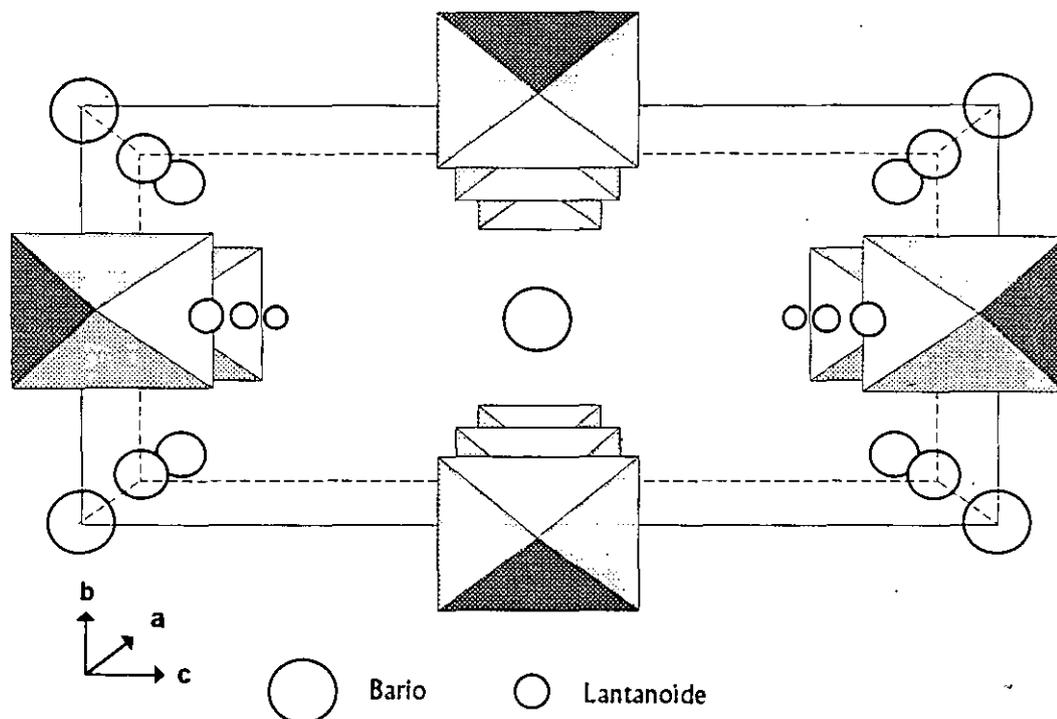


Figura 1-7

1º La presencia de cadenas aisladas de octaedros NiO_6 extremadamente comprimidos^{35 36 37 38}

^{39 40}(ver figura 1-7). A lo largo del eje en que se forma la cadena, dichos octaedros son

³⁵ St. Schiffler y Hk. Müller-Buschbaum. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1986), **532**, pp. 10-16.

³⁶ Jeremy K. Burdett y John F. Mitchell. *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, pp. 6571-6579.

aplanados presentándose dos clases de distancias de enlace Ni-O: los enlaces con oxígenos ecuatoriales Ni-O_{eq} con una dimensión de cerca de 2.186 Å y los enlaces con oxígenos axiales Ni-O_{ax} de un tamaño aproximado de 1.885 Å. Para tener una idea de la distorsión estructural es preciso tener en mente que el mineral NiO con coordinación octaédrica alrededor del níquel posee distancias de enlaces Ni-O iguales a 2.08 Å. Ahora bien: debido a tal deformación en compuestos con fórmula R₂BaNiO₅ y coordinación octaédrica alrededor del níquel, es de esperarse una gran anisotropía planar lo cual incide directamente en la estabilidad estructural y en las propiedades magnéticas del compuesto.

2º Asimismo es pertinente señalar que la distorsión de los octaedros no sólo comprende las distancias de enlace Ni-O; también hay distorsión en los ángulos formados entre los enlaces de oxígenos ecuatoriales ligantes: en el compuesto Gd₂BaNiO₅ Jeremy K. Burdett y John F. Mitchell⁴¹ encontraron ángulos O-Ni-O de 79.6 ° y 100.5° en lugar de los ángulos de 90° de un octaedro ideal (ver figura 5-3). Según los mismos autores las dos distorsiones octaédricas obedecen a la fuerte interacción entre los oxígenos coordinados al níquel y los lantánidos R³⁺ adyacentes a las cadenas de octaedros. Así: la distancia de enlace R-O, y con ella la energía libre de la celda, disminuye al aminorar el ángulo θ entre los oxígenos ecuatoriales.

³⁷ R. Saéz-Puche, J. M. Coronado, C. L. Otéro-Díaz y J. M. Martín Llorente. *Journal of Solid State Chemistry*, (1991), **93**, pp. 461-468.

³⁸ J. A. Alonso, J. Amador, J. L. Martínez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carvajal y R. Sáez-Puche. *Solid State Communications*, (1990), Vol. 76, No. 4, pp. 467-474.

³⁹ J. Hernández-Velasco, A. Salinas-Sánchez y R. Sáez-Puche. *Journal of Solid State Chemistry*, (1994), **110**, pp. 321-329.

⁴⁰ R. Saéz-Puche, J. M. Coronado, C. L. Otéro-Díaz y J. M. Martín Llorente. *Materials Chemistry and Physics*, (1993), **34**, pp. 233-237.

⁴¹ Jeremy K. Burdett y John F. Mitchell. *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, pp. 6571-6579.

Desviaciones de octaedros NiO₆.

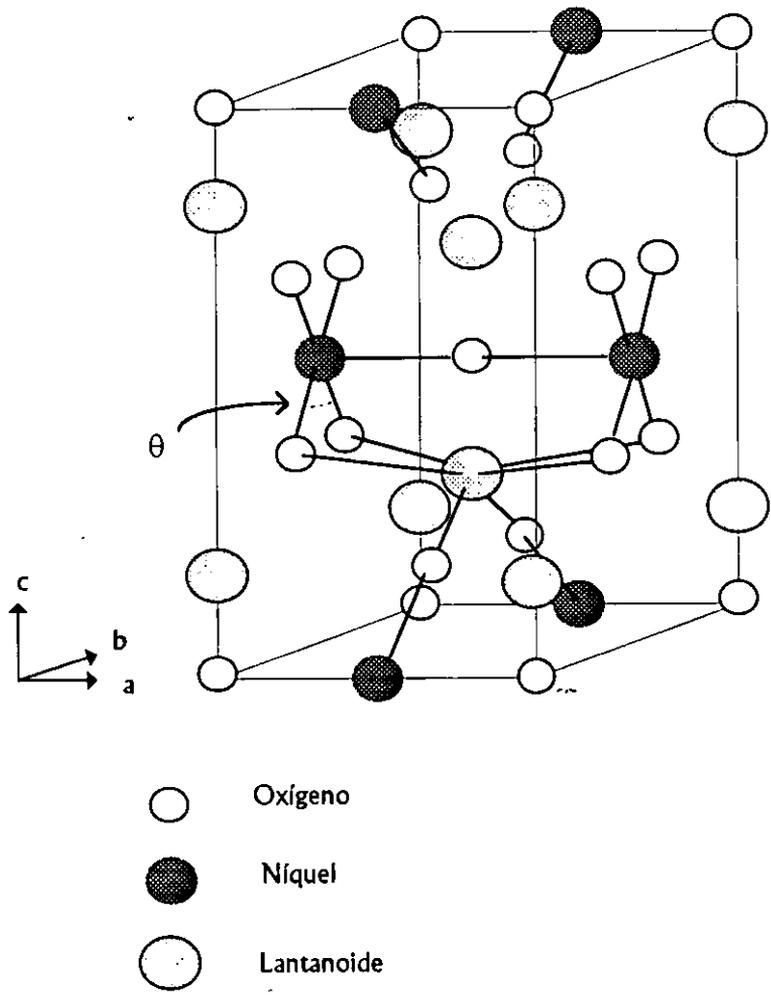


Figura 5-3

2.1 Materiales cerámicos

2.1.1 Definición de materiales cerámicos

De acuerdo con diversos autores⁴² los elementos necesarios y suficientes para caracterizar un material son su naturaleza (orgánico, inorgánico), su composición (elemento, compuesto), el estado en que se presenta (polvo, fibra, película, materia consolidada, cristalino o amorfo, etc.), el método para su producción y sus aplicaciones.

Definir es poner límites: para el caso de los materiales cerámicos ninguno de estos criterios es capaz por sí mismo de diferenciar de manera unívoca y nítida el término.

Naturaleza: No es una característica distintiva a menos, claro, que uno olvide los métodos avanzados para la producción de polvos, fibras y monolitos a partir de precursores metalorgánicos. Sin embargo, la naturaleza predominantemente inorgánica de los materiales cerámicos es quizá su característica más general.

Composición: En este punto los materiales cerámicos pueden ser de un solo elemento (Carbón) o compuestos de metales y no metales.

Estado: Polvos, películas delgadas y gruesas, fibras policristalinas, *whiskers*, sólidos compactos sinterizados son algunos de los posibles estados en que se presentan las cerámicas. No es éste, pues, un rasgo diferenciador. Pero sí lo es el estado de total o predominante cristalinidad asociado a las cerámicas, si bien es justo hacer notar que en muchas de éstas, tanto en las "clásicas" como en las "avanzadas", comúnmente se observa la coexistencia de fases cristalinas y amorfas.

Tecnologías de producción: La noción de cerámicas como objetos obtenidos mediante moldeo y quema de materiales naturales está descartada primero por la introducción -incluidos aquí algunos sectores de producción de cerámicas clásicas- de materias primas sintéticas y segundo,

⁴² P. Vicencini. *Fundamentals of Ceramic Engineering*. Elsevier Science Publishers, 1991.

por el uso de procesos de manufactura en donde no hay una clara línea divisora entre la etapas de formación y quemado.

Aplicaciones y propiedades: Dada la amplia e intrincada gama de aplicaciones para las cerámicas, frecuentemente junto con metales y materiales orgánicos, resulta imposible definir una cerámica únicamente por este punto.

Teniendo en mente todas estas provisiones definiremos cerámicas como una clase de producto inorgánico, esencialmente no metálico y predominantemente cristalino, provisto de importantes requerimientos funcionales. Asimismo para su clasificación se adoptará, de una parte un criterio funcional y de la otra uno temporal: clásicas y avanzadas.

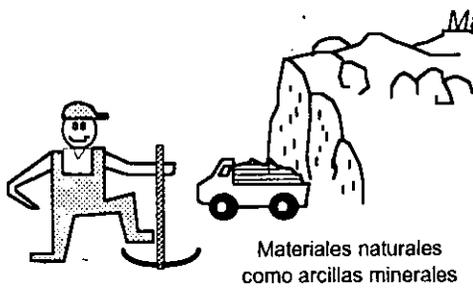
Las cerámicas clásicas son aquellas hechas mediante la formación manual o por moldeo y el quemado en hornos de materias primas naturales como lo son las arcillas minerales. En general poseen granos gruesos y una elevada porosidad visibles con el uso de un microscópio óptico. Su proceso de elaboración se ha practicado, en su esencia, por lo menos desde el neolítico.

Las cerámicas avanzadas, por su parte, se fabrican a partir de materiales sintéticos de una gran pureza y composición controlada, tienen una estructura granular densa y de gran fineza observables sólo mediante microscopios electrónicos de alta resolución. Su producción data de la década de 1940 con el descubrimiento de nuevas materias primas. Adicionalmente las cerámicas avanzadas muestran, de acuerdo con sus fines funcionales, una gran variedad de técnicas de síntesis y moldeo.

Las diferencias entre las cerámicas clásicas y avanzadas son ilustradas en las figuras 2-1 y 2-2.

Las funciones son a saber: 1- Decorativa y ornamental, 2- De uso común: doméstico y civil, 3- Eléctricas, 4- Magnéticas, 5- Ópticas, 6- Químicas, 7 - Mecánicas, 8- Biológicas y 9- Nucleares.

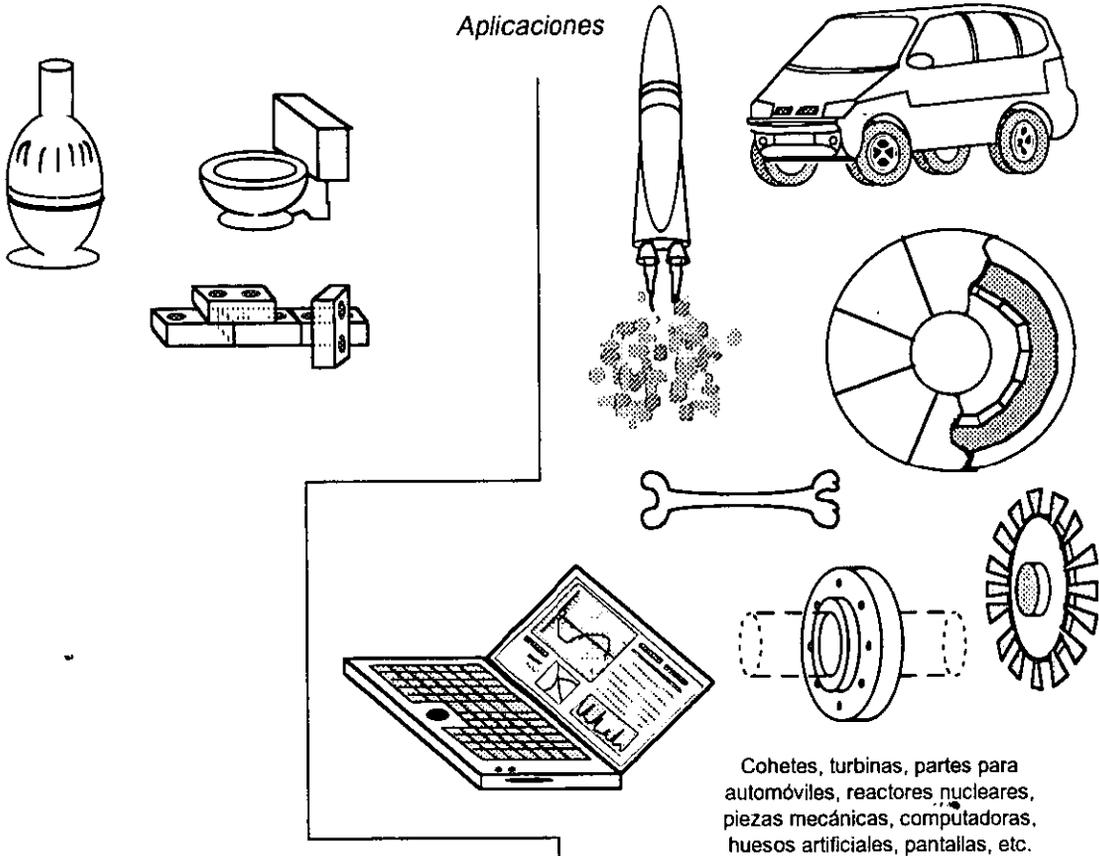
Cerámicas Clásicas



Cerámicas avanzadas



Aplicaciones



Estructura granular

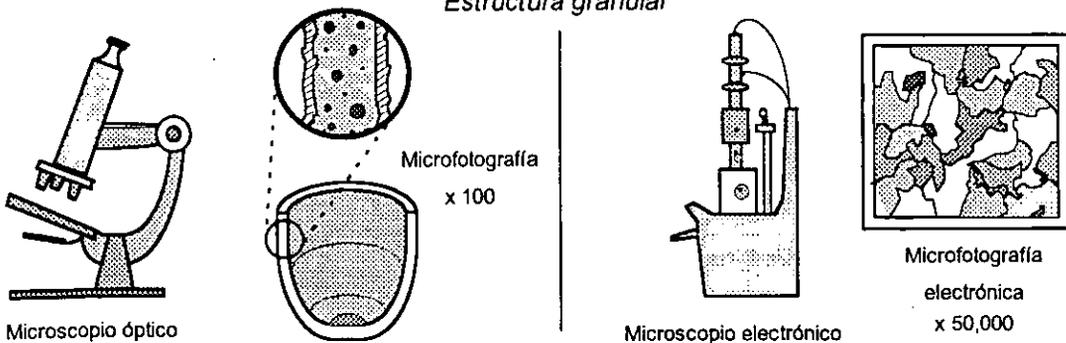


Figura 2-1

Aplicaciones de cerámicas avanzadas en automóviles

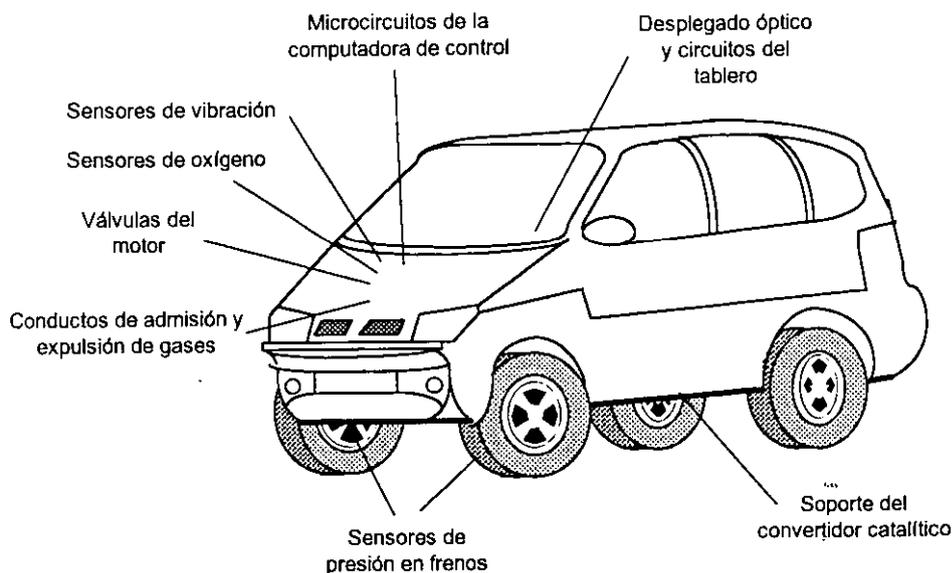


Figura 2-2

A continuación, con fines meramente ilustrativos, se desglosa la clasificación de las cerámicas magnéticas.

Funciones magnéticas.

Cerámicas clásicas

Ninguna relevante

Cerámicas Avanzadas

Ferritas (blandas) de baja retentividad.
Estructura espinal.
 $MeFe_2O_4$ (Me = Zn, Mg, Ni, Co, Fe).

Transformadores de televisión; inductores HF, antenas y transformadores; inductores LF, transformadores de pulso de banda ancha, dispositivos de microondas, circuitos de memoria, relevadores magnéticos, resonadores magnetomecánicos, cintas magnéticas y cabezas magnéticas.

Estructura de granate $Me_3Fe_5O_{12}$ (Me = Y, "YIG", tierras raras)
Dispositivos de microondas, circuitos de memoria, memorias de burbuja.

Ferritas (duras) de alta retentividad.
 $MeFe_{12}O_{19}$ (Me = Ba, Zr).
Magnetos permanentes (bocinas, motores CD arriba de 1Hp, alternadores, separadores magnéticos, magnetos,...); inductores HF, antenas y transformadores; cabezas de grabación; dispositivos de microondas; interruptores magnéticos (generadores de poder, controladores de temperatura, sistemas de codificado....).

2-1-2 Estado cristalino y estructura cristalina.

Anteriormente se ha señalado como uno de los rasgos particulares de los materiales cerámicos su estado predominante de cristalinidad. Es preciso, pues, explicar cual es la naturaleza del estado cristalino. Un cristal es un cuerpo homogéneo constituido por un ordenamiento tridimensional periódico de átomos, iones o moléculas: puede ser isotrópico o anisotrópico, de acuerdo con su simetría.

Las formas poliédricas regulares de los cristales han fascinado, desde la antigüedad, a sus observadores por la belleza, brillo y perfecta planaridad de sus caras. Las creencias de babilonios y egipcios en los poderes mágicos y curativos de minerales y gemas revivieron en la Edad Media y el Renacimiento. Pues bien: la belleza y simetría de las gemas no son sino un reflejo de la perfección y el equilibrio geométrico de su estructura atómica.

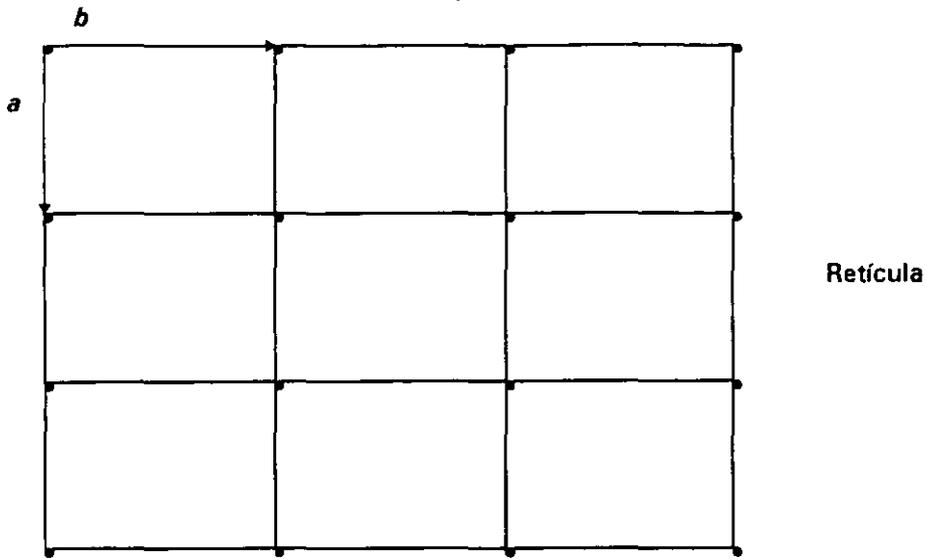
Sea un cristal hipotético compuesto por una red de celdas rectangulares bidimensionales proyectadas en el plano \mathbf{a} , \mathbf{b} . Ahora colóquese una molécula ABC en la celda de la red. La posición de cada uno de los átomos A, B y C puede describirse por un vector \mathbf{r} en función de los vectores de la red \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} (ver figura 2-1): $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$.

En donde los escalares x , y y z están comprendidos entre cero y uno ($0 \leq x, y, z < 1$) para todas las posiciones dentro de la celda unitaria.

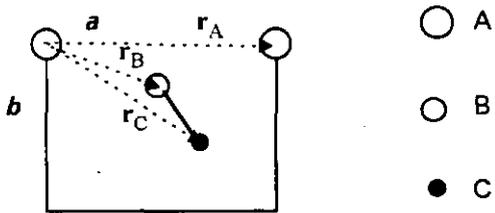
Ahora bien, para cada átomo i se tiene un vector \mathbf{r}_i de manera que la descripción total del arreglo atómico, llamada base, es una matriz de la forma: $\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c}$.

Así, en el ejemplo representado por la figura 2-3, los átomos A, B y C tienen las siguientes coordenadas: A: $0, 0, 0$; B: x_2, y_2, z_2 ; C: x_3, y_3, z_3 .

Elementos descriptivos del estado cristalino



+



=

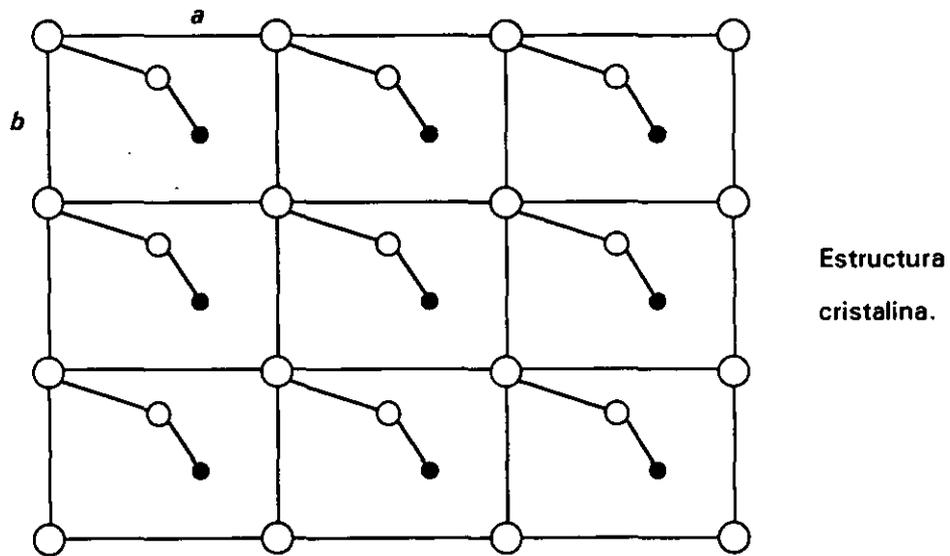


Figura 2-3

Éstos son, pues, los elementos básicos descriptivos de la estructura cristalina: una retícula que traza las unidades repetitivas o celdas y un arreglo atómico dentro de cada celda llamado base:

$$\text{Retícula} + \text{Base} = \text{Estructura cristalina.}$$

2-1-3 Reacción en estado sólido

Una vez vista la descripción esencial del estado cristalino como producto final, esto es como algo inalterable, es preciso ahora introducir su aspecto dinámico. Al análisis de sólidos policristalinos *in termino* se añadirá, pues, su análisis *in via*, es decir, se explicará cómo ocurren las transformaciones propias del estado sólido para el caso policristalino.

La combinación directa de los reactivos sólidos iniciales, es quizá el método más usado para la preparación de sólidos policristalinos. A temperatura ambiente y en escalas normales de tiempo estos reactivos son prácticamente inertes, pero al elevar la temperatura la reacción ocurre a una velocidad apreciable. Es claro, pues, que tanto factores termodinámicos como cinéticos son importantes para llevar a cabo reacciones en estado sólido: las consideraciones termodinámicas, basadas en los cambios de energía libre, permiten saber si ocurre o no una reacción particular; los factores cinéticos, por su parte, determinan la velocidad y en algunos casos el mecanismo de la reacción.

Para ilustrar las dificultades propias de una reacción en estado sólido se usará, a manera de ejemplo, la reacción siguiente:



Sean dos cristales de MgO y Al₂O₃, en contacto íntimo a través de sus caras compartidas como lo muestra la figura 2-2. Después de un tratamiento térmico apropiado, los cristales han reaccionado parcialmente y formado una capa interfacial de MgAl₂O₄. La primera etapa de la reacción es la formación de núcleos de MgAl₂O₄. La nucleación es difícil debido a, primero, las considerables diferencias entre las estructuras de los reactivos y del producto y ,segundo, la

gran cantidad de reorganización estructural involucrada en la formación del producto: algunos enlaces deben romperse y los átomos deben migrar. En suma, la nucleación comprende el intercambio de iones junto con cierta reorganización estructural, en nuestro ejemplo los iones Mg^{2+} y Al^{3+} deben migrar a través de la interfase cristalina $MgO-Al_2O_3$.

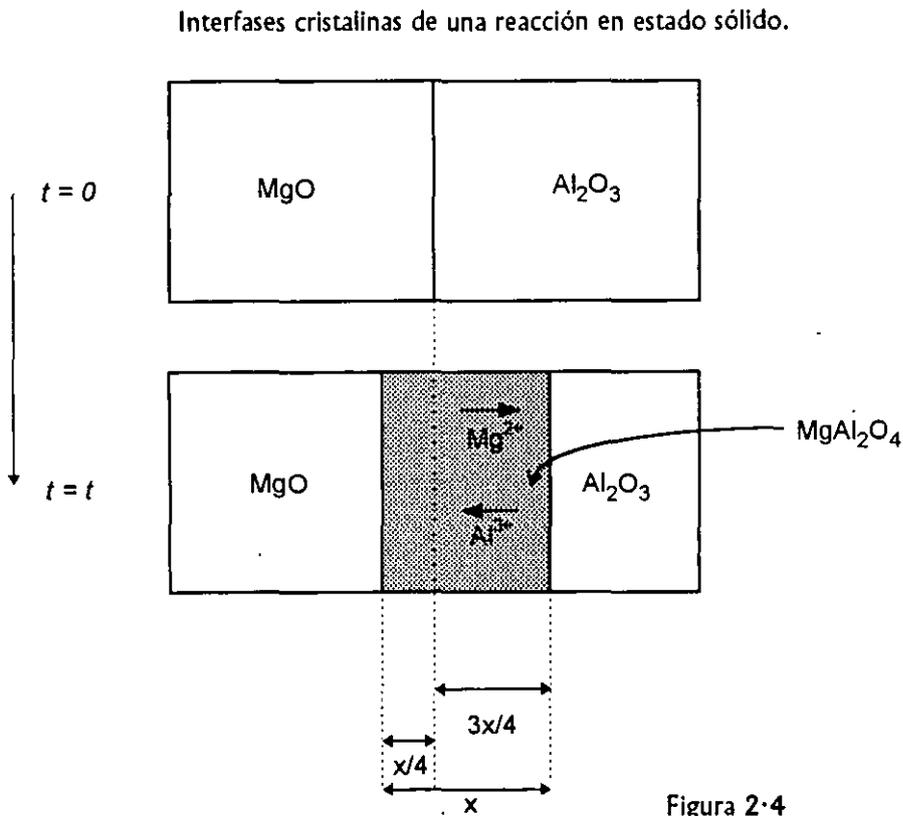


Figura 2·4

Si bien la nucleación es un proceso difícil, el siguiente paso, el crecimiento de la capa del producto, lo es más. Ahora la contradifusión de los iones reactivos Mg^{2+} y Al^{3+} debe pasar a través de una capa de producto $MgAl_2O_4$ recién formada y cada vez más ancha. De hecho este es el paso cinético controlante de la reacción tomada de ejemplo.

Para el caso de la figura 2·4, en donde las caras de las distintas fases cristalinas son planas, la velocidad de crecimiento del producto es inversamente proporcional al espesor de la capa de

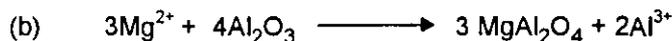
producto: $\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x}$. Resolviendo la ecuación diferencial: $\int_{x=0}^{x=x} x \, dx = \int_{t=0}^{t=t} K \, dt$; se tiene: $x = \sqrt{k \cdot t}$.

Ahora bien, al deslindar los elementos de la reacción se debe reparar en la asimetría de la capa de producto con respecto a la interfase original de los reactivos (ver fig. 2·4). La explicación es sencilla: para conservar la electroneutralidad por cada tres iones Mg^{2+} que pasan a la interfase derecha dos iones Al^{3+} pasan a su vez a la interfase izquierda. Esto es, para cada interfase se tienen las reacciones siguientes:

Interfase $MgO/MgAl_2O_4$:



Interfase $MgAl_2O_4/Al_2O_3$:



Es claro, pues, cómo la reacción (b) genera tres veces más producto que la reacción (a), así la interfase derecha $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ se mueve a una velocidad tres veces mayor que la interfase izquierda.

En suma: es posible resumir la cinética de sólidos policristalinos con la siguiente ecuación:

Reacción en estado sólido = Nucleación + Crecimiento de la capa del producto.

2·1·4 Soluciones sólidas

Una vez hecha la suma de factores estáticos y dinámicos descriptivos del estado cristalino conviene ilustrar una de sus facetas más interesantes: las soluciones sólidas.

Comúnmente se entiende por solución una mezcla homogénea de dos o más sustancias las cuales se pueden separar por métodos físicos. A diferencia de los compuestos químicos en donde las proporciones de cada uno de sus elementos son fijas, en las soluciones las cantidades relativas de sus componentes son variables. Asimismo en los compuestos químicos sólo es posible aislar sus elementos mediante reacciones químicas, es decir, mediante rupturas y formaciones de enlaces químicos. A caballo entre las soluciones y los compuestos químicos tradicionales se encuentran las soluciones sólidas. Aquí, a semejanza de los compuestos químicos, se tiene una fase cristalina, esto es, formada mediante enlaces químicos entre sus elementos en donde sólo es posible aislarlos con el uso de reacciones químicas; por otra parte, las soluciones sólidas, a semejanza de las soluciones tradicionales, tienen composición variable. Frecuentemente ciertas propiedades, por ejemplo, conductividad, ferromagnetismo, etc. se modifican cambiando la composición de suerte que las soluciones sólidas resultan muy útiles en el diseño de nuevos materiales con propiedades específicas, en realidad, hechos "a la medida".

Las soluciones sólidas simples pueden ser sustitucionales o intersticiales. En las primeras el átomo o ion introducido reemplaza directamente un átomo o ion de la misma carga en la estructura madre, origen o fuente. En la solución sólida intersticial las especies introducidas ocupan sitios de la estructura cristalina que normalmente están vacíos y ningún átomo o ion es removido de la red. A partir de estos dos mecanismos esenciales para la formación de soluciones sólidas es posible desprender una gran cantidad de variantes con mayor grado de complejidad.

2-1-4-1 Soluciones sólidas sustitucionales.

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados cuando reaccionan Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. Las dos fases de los extremos tienen una estructura cristalina tipo *corundum* (arreglo compacto hexagonal con iones Al^{3+} o Cr^{3+} ocupando dos tercios de los sitios octaédricos disponibles), la solución sólida puede representarse con la fórmula

$(Al_{2-x}Cr_x)O_3$; $0 \leq x \leq 2$. Como a lo largo de la malla cristalina de la solución sólida los iones Al^{3+} y Cr^{3+} están distribuidos aleatoriamente en los sitios octaédricos la probabilidad de encontrar cualesquiera de estos iones está directamente relacionada con la composición x . Asimismo, si se considera la estructura como un todo es dable pensar en ella como si cada sitio sustitucional fuera ocupado por un "catión promedio", es decir, un catión cuyas propiedades: número atómico, tamaño, etc., son un promedio ponderado de las propiedades intermedias entre los cationes Al^{3+} y Cr^{3+} . Desde luego: en la ponderación de tal promedio interviene directamente la composición de la solución x . Si bien este último es un modelo conceptual útil resulta, en la práctica, inapropiado debido principalmente a que es difícil determinar con exactitud el radio de los iones.

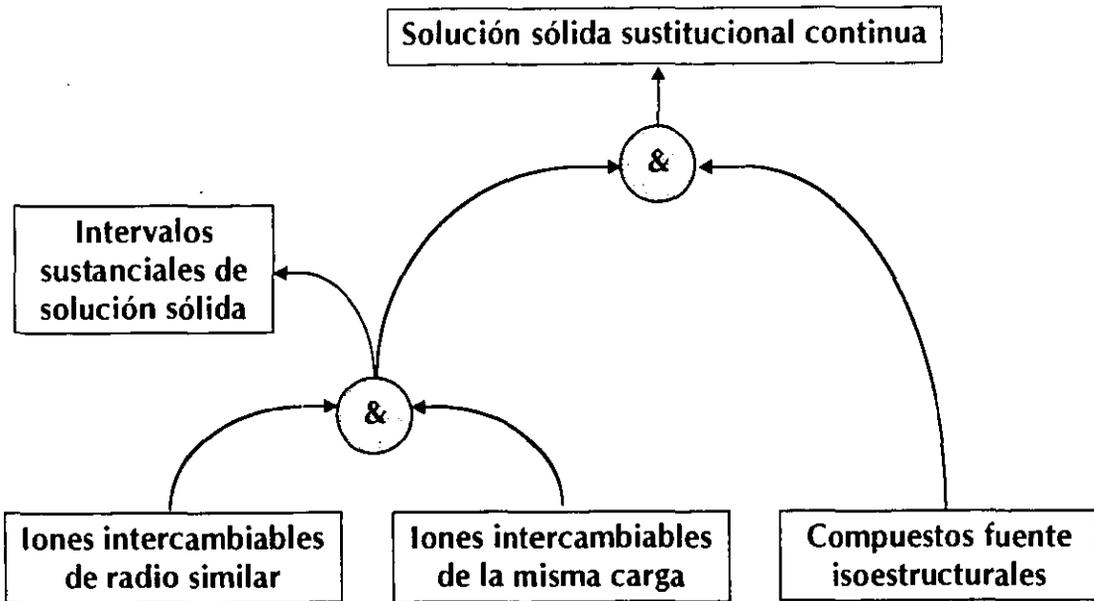
A fin de formar una solución sólida continua, es decir con un intervalo completo de solubilidad, es preciso que las fases de las orillas sean isoestructurales. Lo inverso no es necesariamente cierto: de dos fases isoestructurales no necesariamente se obtiene una solución sólida continua.

Si se quiere formar una solución sólida simple, se deben cumplir cierto mínimo de requisitos.

Los iones a reemplazar deben tener la misma carga y ser de tamaño similar. De acuerdo con resultados experimentales en aleaciones se sugiere que una diferencia del 15% entre los radios iónicos de los átomos metálicos intercambiables es lo máximo permisible a fin de formar un intervalo sustancial de solución sólida, sin embargo, existen excepciones, y a esto hay que agregar la dificultad inherente al cómputo de los radios iónicos. También existen soluciones sólidas sustitucionales en donde los aniones se reemplazan mutuamente, como en el caso de la solución sólida $AgCl-AgBr$, pero este tipo de soluciones no son tan comunes como las formadas por el intercambio de cationes, ello se debe probablemente a que no existen muchos pares de aniones similares en tamaño y en número de coordinación o enlace.

El siguiente esquema es una síntesis de los requisitos necesarios para formar soluciones sólidas sustitucionales. Es importante señalar que las condiciones son necesarias pero no suficientes

para llegar a alguno de los objetivos, de allí que el sentido de las flechas sea sólo uno. El símbolo & es el operador lógico "y", el cual es verdadero si todas las condiciones de entrada se cumplen.

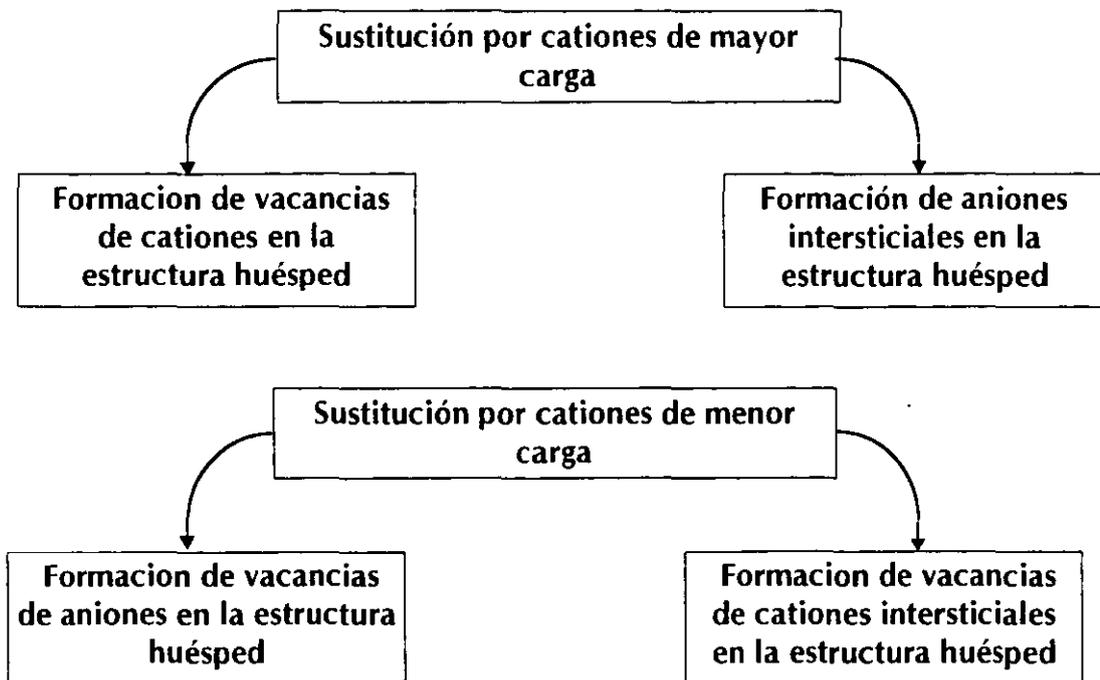


2-1-4-2 Soluciones sólidas intersticiales

Gran cantidad de metales forman soluciones sólidas intersticiales en las cuales átomos pequeños como el hidrógeno, carbono, boro, nitrógeno, etc. pueden insertarse en sitios intersticiales fuera de la estructura huésped del metal. El metal de paladio es bien conocido por su capacidad de atrapar grandes cantidades de gas hidrógeno y el resultante hidruro es una solución sólida con fórmula PdH_x ; $0 \leq x \leq 0.7$, en la cual los átomos de hidrógeno ocupan los sitios intersticiales fuera de la estructura cúbica centrada en las caras del paladio metálico. Una aplicación tecnológica muy importante de las soluciones sólidas intersticiales es la inserción de carbono en los sitios octaédricos de la estructura cúbica centrada en las caras de γ -Fe. Esta solución sólida es el punto de partida para la manufactura del acero.

2.1.4.3 Mecanismos más complejos de formación de soluciones sólidas

Cuando los iones intercambiables de una solución sólida son de distinta carga a la de los iones de la estructura huésped pueden suceder varias cosas. Existen cuatro posibilidades resumidas en los siguientes esquemas:



2.1.4.3.1 Sustitución por cationes de mayor carga

Si el catión de la estructura huésped a reemplazar tiene menor carga que el catión insertado, a fin de preservar la electroneutralidad del compuesto deben ocurrir cambios en su estructura. Uno de estos cambios posibles es la formación de *vacancias de cationes*. De este modo, el cloruro de sodio NaCl es capaz de disolver pequeñas cantidades de CaCl₂ mediante el intercambio de dos iones Na⁺ por un ion Ca²⁺: $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$

por tanto un sitio de Na⁺ permanece vacante y puede representarse como V^{Na+}, así el equilibrio queda representado por: $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{V}^{\text{Na}^+}$.

La fórmula de la solución sólida es $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{V}_x\text{Na}^+$ Cl: $0 \leq x \leq 0.15$ a 600°C .

Muchos compuestos formados con metales de transición no son estequiométricos y pueden existir en un intervalo de composiciones debido a que el metal de transición presenta más de un estado de oxidación. Esto da origen a soluciones sólidas como la wüstita: $(\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x})\text{O}$, con estequiometría total Fe_{1-x}O : $0 < x \leq 0.1$.

Otra forma de preservar la electroneutralidad del compuesto es la inserción de *aniones intersticiales*. El fluoruro de calcio, por ejemplo, puede disolver pequeñas cantidades de fluoruro de itrio: el número total de cationes permanece constante y, por tanto, se forman fluoruros intersticiales, el resultado es una solución sólida con fórmula $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$.

2.1.4.3.2 Sustitución por cationes de menor carga

Si el catión a reemplazar de la estructura huésped tiene mayor carga que la del catión sustituyente, el balance de cargas se logra formando *vacancias de anión* o bien *cationes intersticiales*. Las vacancias de anión se presentan en la zirconia estabilizada:

$(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$; $0.1 \leq x \leq 0.2$. La sustitución de Zr^{4+} por Ca^{2+} necesita de la formación de vacancias de oxígeno $\text{V}^{\text{O}2-}$: $\text{Zr}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{V}^{\text{O}2-}$. Las vacancias de oxígeno en la zirconia estabilizada generan, mediante diferencias de potencial, movilidad iónica dentro de la estructura, esto es útil en aplicaciones como sensores de oxígeno y electrolitos sólidos.

El otro mecanismo de preservación de la electroneutralidad en la red cristalina es la formación de *cationes intersticiales* al tiempo que un catión de menor carga sustituye a uno de mayor carga. Las distintas fases del sílice de relleno son aluminosilicatos parcialmente modificados por la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} y, simultáneamente, metales alcalinos como litio Li^{1+} ocupan los agujeros intersticiales en la red del sílice. Esto da como resultado compuestos con fórmula general $\text{Li}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ para el intervalo de $0 < x \leq 0.5$.

2-2 Interacción entre rayos-X y estado cristalino

2-2-1 Difracción de rayos-X

Sin lugar a dudas la técnica de caracterización más importante del estado cristalino es la difracción de rayos-X. Es a través de ella como se conoce la estructura de un material cristalino o predominantemente cristalino. El curso de esta exposición va de las interacciones de los rayos-X con la materia a su generación y detección para fines analíticos. Desde luego: se hará hincapié en los pormenores de precisión y refinamiento inherentes a una técnica analítica.

Difracción de luz en una línea de retícula.

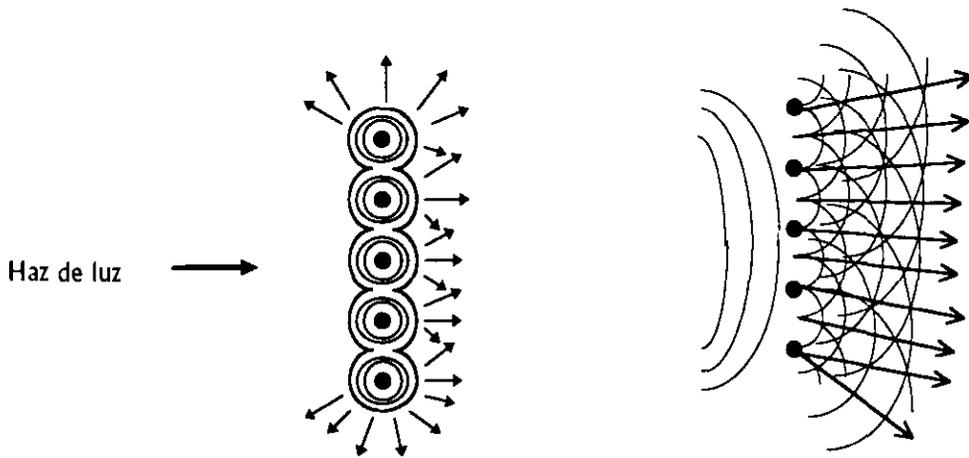


Figura 2-5

Cuando un haz de luz pasa a través de un cuerpo amorfo como el vidrio, éste simplemente trasmite la luz, en cambio, cuando el cuerpo tiene una estructura ordenada y periódica, las líneas de la retícula actúan como fuentes de luz secundarias y vuelve a radiar la luz en todas direcciones (ver figura 2-5)[†]. Es aquí donde ocurren interferencias de onda originadas en cada línea de la retícula: en ciertas direcciones los haces de luz adyacentes están en fase teniendo una interferencia constructiva y dando como resultado un haz de luz más intenso en tal

[†] Conviene señalar que los átomos de los materiales amorfos también actúan como fuentes de luz secundarias e irradian la luz en todas direcciones; la razón por la cual aquí no se presenta el fenómeno de difracción es la disposición aleatoria de sus átomos, lo cual crea patrones de difracción aleatorios.

dirección. Como contraparte, al haber desfaseamiento entre las ondas de luz adyacentes, la interferencia es destructiva disminuyendo o cancelando el haz de luz resultante. Las direcciones en las cuales la interferencia es constructiva dependen de la longitud de onda λ , y la separación de las líneas en la retícula a . Considérese los rayos 1 y 2 difractados en un ángulo ϕ con respecto al rayo incidente (ver figura 2-6).

Difracción de luz en una línea de retícula.

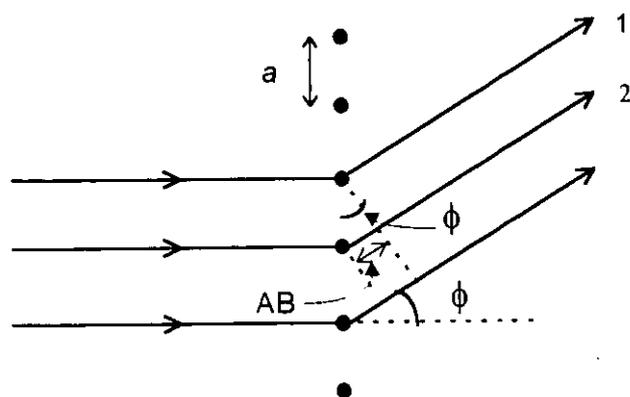


Figura 2-6

Para que las ondas difractadas 1 y 2 estén en fase la distancia AB debe ser igual a un número entero de longitud de onda:

$$(1) \quad AB = \lambda, 2\lambda, \dots, n\lambda.$$

Por otra parte, ya que: $\text{sen } \phi = \frac{AB}{a}$; se tiene que: (2) $AB = a \text{ sen } \phi$.

Combinando las ecuaciones (1) y (2) se tiene:

$$(3) \quad a \cdot \text{sen } \phi = n\lambda. \quad \text{en donde } n = 1, 2, 3, \dots, \text{etc.}$$

Del análisis de la ecuación (3) se desprende lo siguiente:

La condición para una difracción de primer orden es: $a \text{ sen } \phi = \lambda$. Como el valor máximo de $\text{sen } \phi$ es 1 cuando $\phi = 90^\circ$ para observar difracciones de primer orden es preciso que $\text{sen } \phi < 1$ y

$a > \lambda$. Si $a < \lambda$ sólo la difracción de orden cero $n = 0$ con el haz de luz incidiendo directamente $\phi = 0^\circ$ es observable.

Por otro lado si a es mucho mayor que λ ($a \gg \lambda$), los órdenes de difracción individuales se juntan demasiado. Ello se debe a que para valores elevados de a , $\sin \phi$ y por tanto ϕ deben ser muy pequeños.

De todo lo anterior se sigue que para un análisis de difracción de luz en cristales, la longitud de onda de la luz debe ser similar a la distancia interatómica del cristal, esto es $\sim 1 \text{ \AA}$.

Tres son los tipos de radiación usados en estudios de difracción en cristales: rayos-X, electrones y neutrones. Los rayos-X normalmente empleados tienen la longitud de onda de la radiación característica $K\alpha$ emitida por el cobre: $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

2.2.2 Ley de Bragg

Si bien la ecuación (3) en su forma tridimensional, en donde los subíndices corresponden a cada una de las direcciones espaciales:

$$a_1 \sin \phi_1 = n\lambda$$

$$a_2 \sin \phi_2 = n\lambda$$

$$a_3 \sin \phi_3 = n\lambda$$

describen rigurosamente la difracción en cristales, en la práctica son difíciles de usar.

Un enfoque más práctico es el de Bragg. Aquí la difracción de luz a través de cristales se explica como si éstos fuesen compuestos de planos semirreflejantes. Algunos rayos-X son reflejados por los planos con un ángulo igual al ángulo de incidencia mientras el resto de los rayos-X se transmite a través del plano para ser reflejado por planos subyacentes.

Con ayuda de la figura 2.7 se deducirá la ley de Bragg. Dos rayos-X 1 y 2 son reflejados por los planos adyacentes A y B, ahora deseamos saber bajo qué condiciones los rayos reflejados 1' y

2' estarán en fase. Para esto la distancia extra que viaja el rayo 22', xyz debe ser igual a un número entero de longitud de onda: (4) $xyz = n\lambda$.

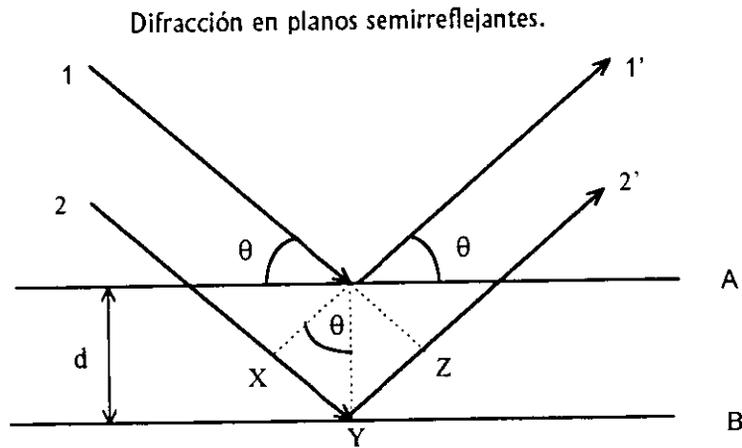


Figura 2.7

Por otra parte la distancia xy está relacionada con el ángulo de incidencia θ :

$$(5) \quad xy = yz = d \text{ sen } \theta .$$

De modo que: (6) $xyz = 2d \text{ sen } \theta$. Combinando las ecuaciones (4) y (6) se tiene:

$$(7) \quad 2 d \text{ sen } \theta = n\lambda.$$

Si bien la ley de Bragg da, con la ventaja adicional de su simplicidad, los mismos resultados que los tratamientos matemáticos rigurosos es preciso señalar su inconsistencia conceptual: los átomos no reflejan los rayos-x; los difractan en todas direcciones.

2.2.3 Índices de Miller

El concepto de celda unitaria es útil no sólo para caracterizar la simetría de un cristal; también determina las direcciones cristalográficas y las distancias interatómicas. Si se imaginan planos con distintas orientaciones que intersectan los vectores de traslación en distintos puntos e imaginamos estos planos como elementos de conjuntos que cortan todas las celdas de la misma

manera, entonces cada plano puede ser descrito por los enteros resultantes de tomar el inverso de las intersecciones de los ejes. A fin de encontrar los índices de Miller sólo es necesario un truco matemático: un plano paralelo a un eje y éste se intersectan en el infinito siendo su índice de Miller igual a cero. Desde luego ya que los planos imaginarios caracterizados por los índices de Miller están definidos en términos de longitudes de los parámetros de celda unitaria, las distancias perpendiculares entre planos de la misma familia d_{hkl} son distintivas del tamaño de celda unitaria y la estructura del cristal. Las distancias entre estos planos d_{hkl} , pues, son del mismo orden que las distancias interatómicas. Es preciso hacer notar que los valores de d_{hkl} son vectores, es decir tienen dirección y magnitud. Vistas así las cosas, la ley de Bragg puede reescribirse:

(8) $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$. El vector d_{hkl} se define como (9) $d_{hkl} = \frac{d}{n}$ por lo que la ecuación (8)

queda:

(10) $\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$.

Representación de los índices de Miller.

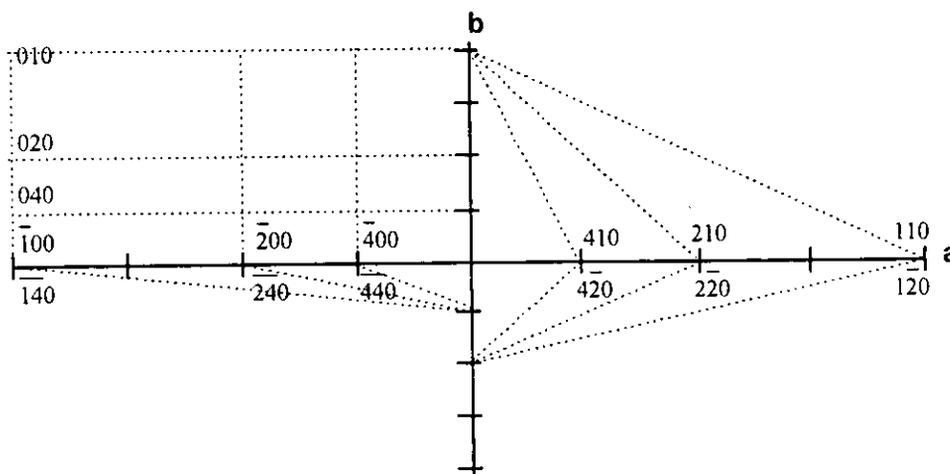


Figura 2-8

Asimismo se señala que cuando los índices de Miller definen un plano se escriben entre paréntesis (hkl) mientras que cuando se escribe una dirección cristalográfica normal a algún

plano se hace entre paréntesis cuadrados $[hkl]$. En la figura 2.8 se muestran distintos planos paralelos al eje c con sus respectivos índices de Miller.

2.2.4 Red cristalina recíproca

Existe una dificultad inherente en la descripción y representación de los planos cristalinos de Bragg en una red espacial: los planos son tridimensionales. En términos generales un problema se torna más sencillo en la medida en que es posible visualizarlo con menos dimensiones. Con este propósito en mente, P. P. Ewald (1913) desarrolló un método descriptivo del fenómeno de difracción arraigado en el concepto de red recíproca o espacio recíproco.

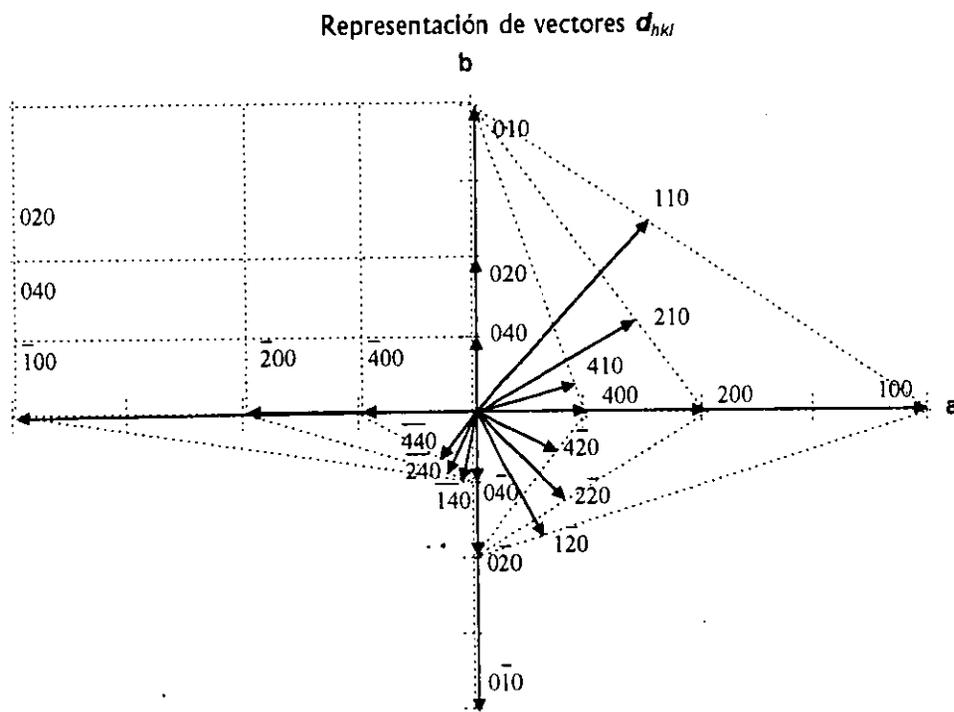


Figura 2.9

A fin de eliminar una dimensión se representará cada plano bidimensional como un vector d_{hkl} . d_{hkl} se define como el vector que apunta desde el origen de la celda unitaria al primer plano de la familia (hkl) . En la figura 2.9 se grafican algunos vectores d_{hkl} en un sistema cristalográfico

de coordenadas. Ahora bien, como puede apreciarse, existe otra dificultad con esta clase de representación: al trazar los vectores d_{hkl} a medida que nos aproximamos al origen la densidad vectorial crece hacia el infinito. Para salvar esta dificultad, Ewald propuso graficar, en vez de los vectores d_{hkl} , sus recíprocos d_{hkl}^* . Se definirá el recíproco del vector d_{hkl} como:

$$(11) \quad d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$$

con esto la figura 2-9 redibujada se verá como la figura 2-10.

Representación de los vectores recíprocos d_{hkl}^* .

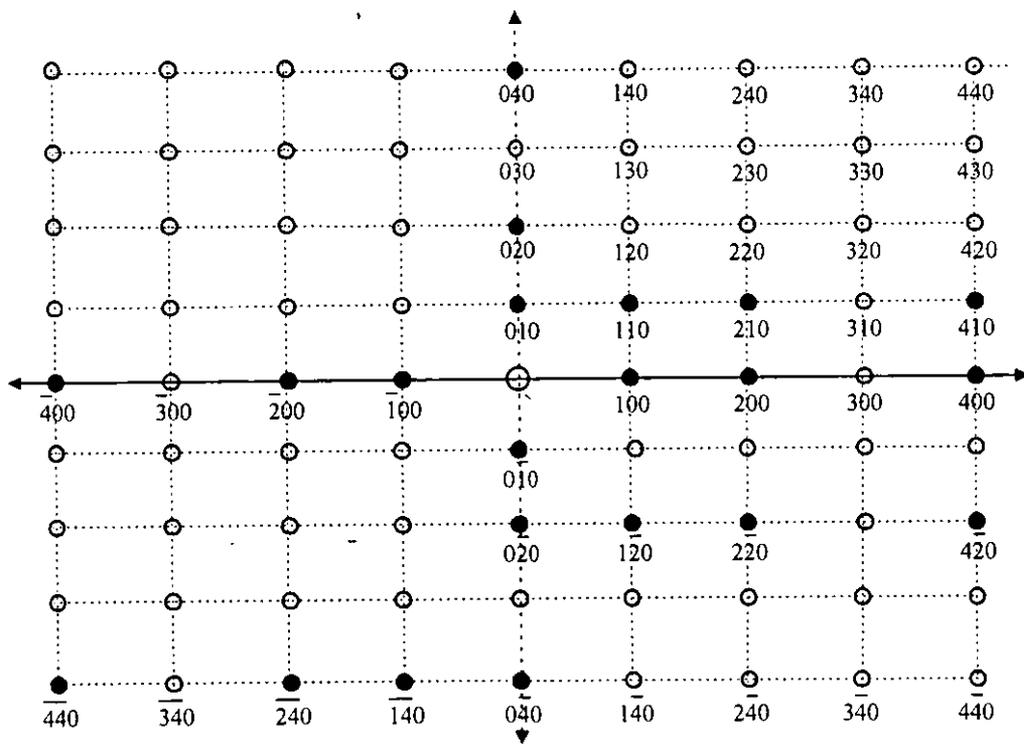


Figura 2-10

Así el concepto de espacio recíproco permite una clara y sencilla visión de los planos de Bragg: para ubicar los índices de cada punto solo hace falta contar el número de unidades en las direcciones a^* , b^* y c^* . La malla recíproca conserva todas las propiedades de la red espacial real.

Cualquier vector en el espacio recíproco, que representa un conjunto de planos de Bragg, puede ser resuelto en sus componentes: (12) $\mathbf{d}_{hkl}^* = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^*$.

Aquí, claramente, los números h , k y l son los índices de Miller del plano de Bragg. Como se verá más adelante, el proceso de difracción de rayos-X es comprensible bajo la especie de una grabación en el espacio recíproco. Esta transformación espacial conserva las relaciones fundamentales de tamaño, forma y simetría de la red cristalina real.

2.2-5 Relación entre \mathbf{d}_{hkl} , hkl y los vectores de traslación

Los valores de \mathbf{d}_{hkl} están en función del tamaño y la forma de la celda unitaria, pero esta relación es engorrosa y difícil de deducir. A la luz del concepto de espacio recíproco, la funcionalidad se torna sencilla y de un tratamiento menos áspero. \mathbf{d}_{hkl}^{*2} es el producto punto de

\mathbf{d}_{hkl}^* por sí mismo, por lo que: (13) $\mathbf{d}_{hkl}^{*2} = \mathbf{d}_{hkl}^* \cdot \mathbf{d}_{hkl}^*$

(14)

$$\mathbf{d}_{hkl}^{*2} = h^2 \mathbf{a}^{*2} + k^2 \mathbf{b}^{*2} + l^2 \mathbf{c}^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^*$$

La expresión (14) puede reducirse dependiendo del tipo de celda cristalina de que se trate:

Cúbica: $\mathbf{d}_{hkl}^{*2} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot \mathbf{a}^{*2}$.

Tetragonal: $\mathbf{d}_{hkl}^{*2} = (h^2 + k^2) \cdot \mathbf{a}^{*2} + l^2 \mathbf{c}^{*2}$.

Hexagonal: $\mathbf{d}_{hkl}^{*2} = (h^2 + hk + k^2) \cdot \mathbf{a}^{*2} + l^2 \mathbf{c}^{*2}$.

Ortorrónica: $\mathbf{d}_{hkl}^{*2} = h^2 \mathbf{a}^{*2} + k^2 \mathbf{b}^{*2} + l^2 \mathbf{c}^{*2}$.

La tabla 2.1 muestra las coordenadas recíprocas \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* para los distintos sistemas cristalinos.

Sistema	a^*	b^*	c^*
Sistemas ortogonales.	$a^* = 1/a$	$b^* = 1/b$	$c^* = 1/c$
Hexagonal.	$a^* = 1/a \text{ sen } \gamma$	$b^* = 1/b \text{ sen } \gamma$	$c^* = 1/c$
Monoclínico.	$a^* = 1/a \text{ sen } \beta$	$b^* = 1/b$	$c^* = 1/c \text{ sen } \beta$
Triclínico.	$a^* = \frac{bc \text{ sen } \alpha}{V}$	$b^* = \frac{ac \text{ sen } \beta}{V}$	$c^* = \frac{ab \text{ sen } \gamma}{V}$

Tabla 2.1

2.3 Rayos-X

2.3.1 Generación de rayos-X

Los rayos-X se producen cuando cualquier partícula cargada eléctricamente y con energía cinética suficiente es desacelerada súbitamente. Un grupo de electrones acelerados por una diferencia de potencial de 30kV para colisionar con un blanco metálico o ánodo no sólo es un buen ejemplo de ello; es también el modelo funcional básico del llamado tubo de rayos-X. Al colisionar, los electrones son desacelerados o detenidos perdiendo su energía cinética para convertirse en radiaciones electromagnéticas.

De un análisis más cuidadoso de los rayos-X provenientes del blanco se desprende que éstos están compuestos de diferentes longitudes de onda y su intensidad depende de la diferencia de potencial aplicada en el tubo (ver figura 2.11).

La intensidad es cero en valores menores de cierta longitud de onda, a este punto se le conoce como longitud de onda límite λ_{SML} , a partir de este límite la intensidad se incrementa para después disminuir asintóticamente. Al incrementar la diferencia de potencial en el tubo por arriba de cierto valor crítico característico del metal del blanco, aparecen, superpuestos en el espectro continuo, picos de intensidad máxima a ciertas longitudes de onda. Mientras en el espectro

continuo la radiación emitida por el blanco es heterocromática o blanca, es decir, compuesta como la luz blanca, por rayos de diferentes longitudes de onda; en las líneas características, como son llamados estos picos, la energía se emite en forma de radiación con una longitud de onda definida. El espectro continuo se origina por la rápida desaceleración de electrones en el blanco; el espectro característico por los cambios en los niveles energéticos de los átomos del blanco. Paso a explicar esto último.

Espectro continuo de rayos-X

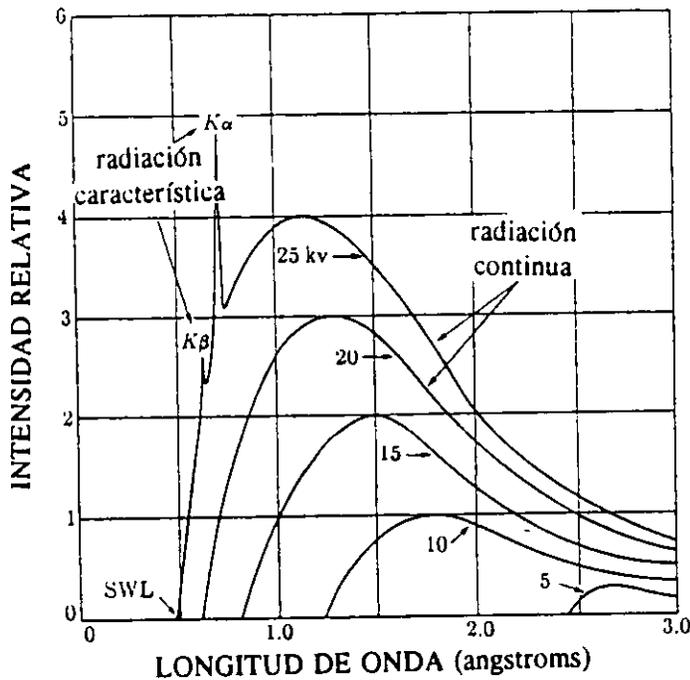


Figura 2-11

Sea un átomo de algún metal como el mostrado en la figura 2-12. Si uno de los electrones que bombardean el blanco tiene la suficiente energía cinética para sacar un electrón de la capa interna 1s (K), dejando al átomo en un estado excitado de alta energía. Alguno de los electrones de capas superiores, 2s (L) o 2p (M) cae inmediatamente dentro de la vacancia en la capa interna emitiendo energía durante este proceso de readquisición del estado basal. Esta energía tiene una longitud de onda definida conocida como longitud de onda característica K. Para el cobre la transición 2p \Rightarrow 1s, llamada k_{α} tiene una longitud de onda de 1.5418 Å y la transición

$3p \Rightarrow 1s$, k_β tiene una longitud de onda de 1.3922 \AA . La transición k_α ocurre con más frecuencia que la transición k_β por lo cual la primera posee una intensidad mayor. En realidad, la transición k_α es un doblete muy cercano compuesto de las radiaciones $k_{\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$ y $k_{\alpha 2} = 1.54433 \text{ \AA}$.

Generación del espectro característico en un átomo metálico.

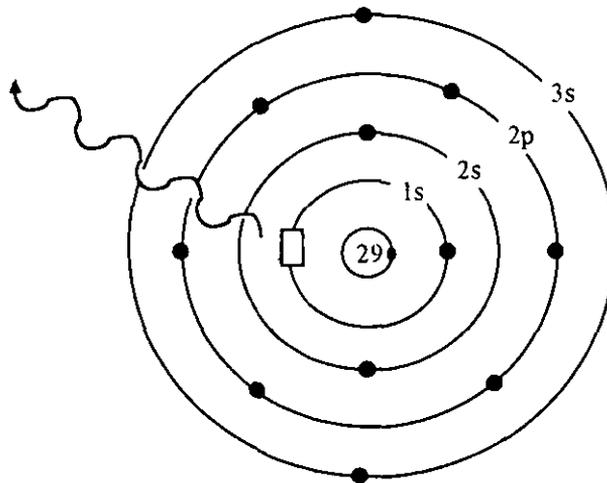
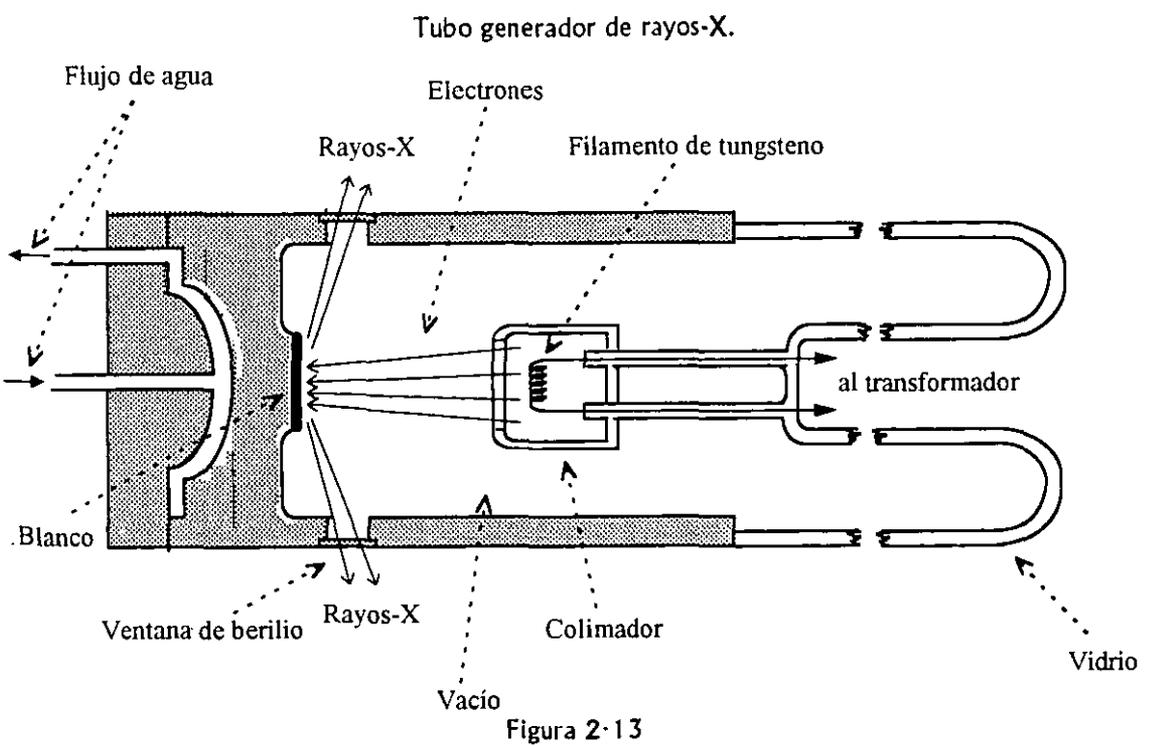


Figura 2-12

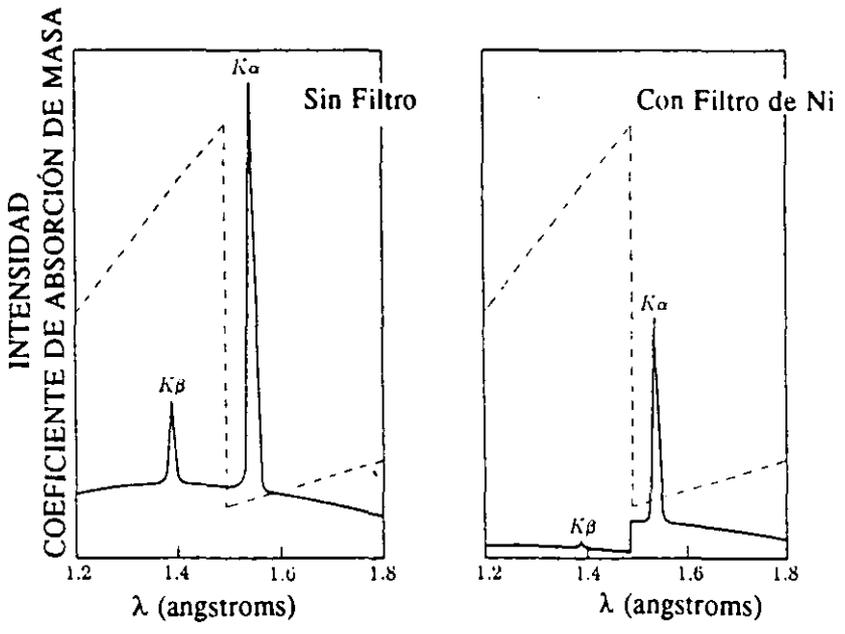
Como para fines analíticos en experimentos de difracción, de lo que se trata es de generar un haz de rayos-X lo más monocromático posible es necesario eliminar la radiación k_β producida en el tubo. Para este fin se utilizan filtros de un material tal que su límite de absorción K se ubica entre las longitudes de onda k_α y k_β emitidas por el blanco (ver efecto en la figura 2-14).

Hasta aquí, en varias ocasiones se ha mencionado el tubo de rayos-x, es justo, pues, hacer una breve descripción de él. Los tubos de rayos-x contienen dos electrodos, un ánodo o blanco metálico que salvo algunas excepciones, se mantiene conectado al potencial de tierra; y un cátodo, que se mantiene a un potencial negativo muy alto (de 30,000 a 50,000 voltios para fines de difracción). Las fuentes de electrones pueden ser de dos tipos: una pequeña cantidad de gas ionizado dentro de un tubo o, el más empleado, un filamento incandescente. Estos últimos constan de un tubo de vidrio al alto vacío: adentro, en extremos opuestos, se encuentran los electrodos, el cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo un bloque de cobre enfriado por

agua con un blanco metálico insertado en su extremo; los haces de rayos-X salen por unas ventanas de berilio (ver figura 2-13).



Efecto de un filtro de níquel sobre el espectro de la radiación de cobre.



2.3.2 Absorción y filtros

Los rayos-X al interactuar con cualquier tipo de materia, son parcialmente absorbidos.

Considérese el experimento de absorción ilustrado en la figura 2.15.

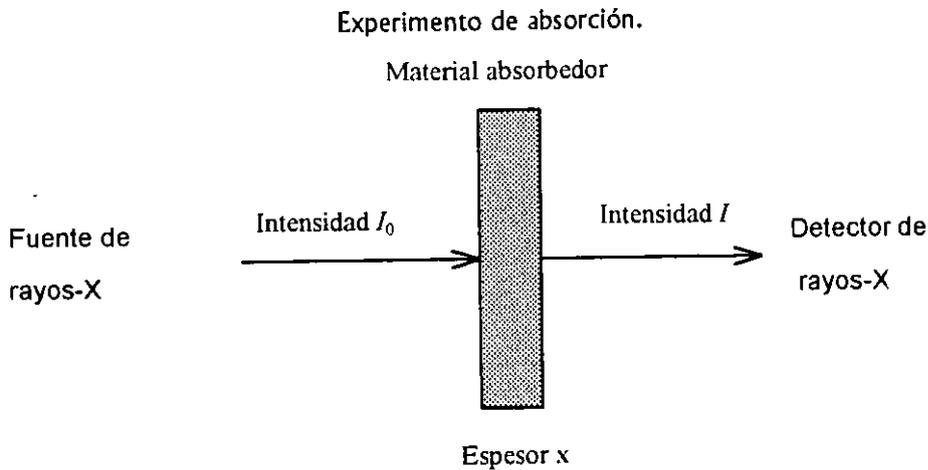


Figura 2.15

La absorción es cualquier mecanismo comprendido en la colisión de los rayos-X debido al cual el detector pierde algún fotón. Para los propósitos de esta exposición se considera a I_0 como un haz de luz monocromática de rayos-X. En la mayor parte de estos mecanismos están involucradas conversiones de la energía del fotón mientras que en otros ocurre un simple cambio en la dirección del fotón. Para cualquier longitud de onda fija absorbida en alguna forma de materia sigue la ecuación

$$(20) \quad I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

en donde I_0 es la intensidad del haz incidente, I la intensidad detectada del haz, μ el coeficiente lineal de absorción y x el espesor del material.

Como el coeficiente de absorción de un material varía de manera específica con la longitud de onda de la luz incidente, este patrón característico de absorción es utilizado en el filtrado del haz de luz proveniente del tubo de rayos-X. En la figura 2.16 se muestra el coeficiente de absorción

másica (μ/ρ) del zirconio Zr en función de la longitud de onda λ de la luz incidente, la discontinuidad de la curva es llamada pico de absorción y se debe al paso a un mecanismo de absorción a otro. En la gráfica de abajo se representa un haz de rayos-X generado con un blanco de molibdeno Mo después de pasar por un filtro de zirconio Zr, es claro cómo absorbe la energía de longitud K_{β} . Para los filtros normalmente se emplean materiales en forma de laminillas delgadas, en algunos casos, si no es posible formar una laminilla estable, se usa el óxido del metal adherido a algún sustrato.

Espectro de absorción del zirconio y efecto de un filtro de zirconio en un espectro de rayos-X de molibdeno.

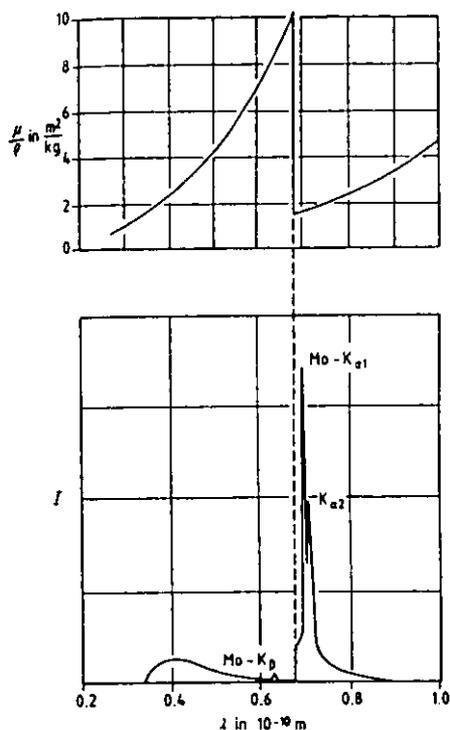


Figura 2-16

2-3-3 Detección de los rayos-X

La naturaleza de los detectores es variable, he aquí una muestra de los principales métodos de detección de rayos-X:

Placa fotográfica. Es el más viejo de los métodos de detección de rayos-X. Cuando un halogenuro de plata se expone a esta radiación se revela, es decir, se reduce a plata pura en un sustrato de plata.

Pantallas fluorescentes. Al incidir los rayos-X en sulfuro de zinc ZnS dopado con níquel emite una luz visible color verde. Las pantallas de este material se usan para alinear las cámaras de rayos-X.

Detectores de gas ionizado. El funcionamiento de esta clase de detectores se basa en la producción de iones de algún gas para recolectarlos por la acción de un campo electrostático. Todos estos detectores funcionan de acuerdo con el principio ilustrado en la figura 2-17.

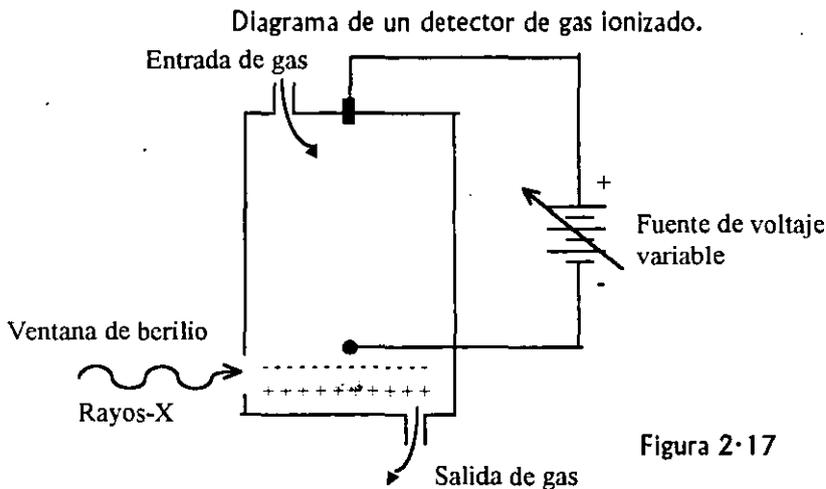


Figura 2-17

El recipiente tiene una ventana de berilio que permite la entrada de los rayos-X. El gas normalmente es P10 (10% metano y 90% argón) pero puede variar dependiendo de la aplicación. Los rayos-X al entrar chocan contra algún átomo de argón y generan, por efecto fotoeléctrico, un par iónico, esto es, un ion Ar^+ y un electrón e^- . El electrón es expulsado del átomo de Ar con una energía igual a la de los rayos-X menos la energía de ionización del átomo de argón. El fotón continúa perdiendo su energía al colisionar con otros átomos de argón y creando nuevos pares iónicos. El número de pares electrónicos formados es proporcional a la energía del fotón incidente.

Detectores en estado sólido. Esta clase de detectores opera de manera similar a los de gas ionizado: los rayos-X impactan en una cerámica y producen fotoelectrones con una energía igual a la energía de los rayos-X menos la energía de enlace del electrón. En el caso de los detectores de silicio Si o germanio Ge dopados con litio Li un circuito eléctrico los atraviesa para recolectar los electrones y amplificar la señal. En los detectores de centelleo compuestos de cristales de yoduro de sodio NaI dopados con Tl. Los fotoelectrones producidos por los rayos-X activan la producción de fotones fluorescentes (centelleo) de luz azul ($\lambda = 4100 \text{ \AA}$) en los sitios donde hay Tl. El total de esta luz azul es absorbida por un material fotoeléctrico, normalmente una aleación cesio-antimonio.

2-3-4 Difracción de rayos-X en polvos

Experimento de difracción en polvos.

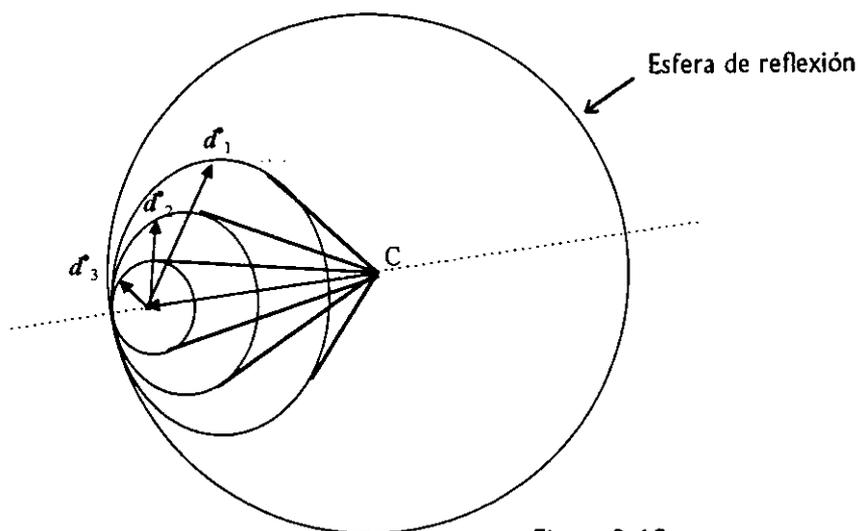


Figura 2-18

En la práctica muchas de las fases cristalinas de gran interés son difíciles o imposibles de obtener como un monocristal, más bien se cuenta con ellas bajo la especie de un material formado por millones de pequeños componentes cristalinos dispuestos en todas las orientaciones posibles llamados polvos o agregados policristalinos. Cuando una muestra

policristalina es colocada en un experimento de difracción, esta amplitud de orientaciones producirá, al variar el ángulo 2θ , todos los posibles picos de difracción. La figura 2-18 muestra cómo los vectores d_{hkl}^* de cada cristal forman un cono de vectores que intersectan la esfera de Ewald. De suerte, pues, que en vez de tener un esquema puntual, como en la difracción de un monocristal, la firma espectral de un polvo es una serie de anillos concéntricos en el espacio recíproco.

El difractor de polvos actual fue, en cuanto a su funcionamiento básico, diseñado en la década de 1950 por William Parrish y sus colegas. Aquí se muestra un esquema del diseño de Parrish conocido como de geometría parafocal o de geometría Bragg-Brentano (ver figura 2-19). El rasgo característico de tal geometría es la relación $\theta:2\theta$ entre los movimientos de la fuente de rayos-X junto con la muestra, de una parte, y el movimiento del detector, de la otra, a lo largo de un círculo común conocido como círculo de enfoque. Si se mira bien el dibujo, se advertirá el desplazamiento de la muestra con respecto al círculo de enfoque: los rayos-X penetran la muestra a cierta profundidad dependiendo del coeficiente de absorción de la misma. Esta desviación, desde luego, producirá un error inherente a la naturaleza de la muestra.

Más evidente aun resulta, al observar la figura, que el detector no está en un ángulo 2θ característico de la geometría parafocal. Ello se debe al monocromador secundario. El monocromador es un cristal orientado de tal modo que un conjunto de sus planos de reflexión se encuentran en la condición de Bragg con respecto al haz de rayos-X refractado. De suerte, pues, que el cristal monocromador difractará a cierto ángulo dictado por la ley de Bragg para la orientación d_{hkl} , de ahí que la posición del detector sea distinta al ángulo 2θ , y solo difractará en una longitud de onda específica. Esto último es ya usar el fenómeno de difracción por sí mismo a manera de filtro. Comúnmente los monocromadores son cuasi-monocristales de grafito que debido a la elevada "mosaicidad" de su estructura son permeables a las radiaciones de longitudes de onda características $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$ próximas en el espectro. La mosaicidad es una

medida del desalineado entre los minúsculos dominios cristalinos perfectos que forman un monocristal.

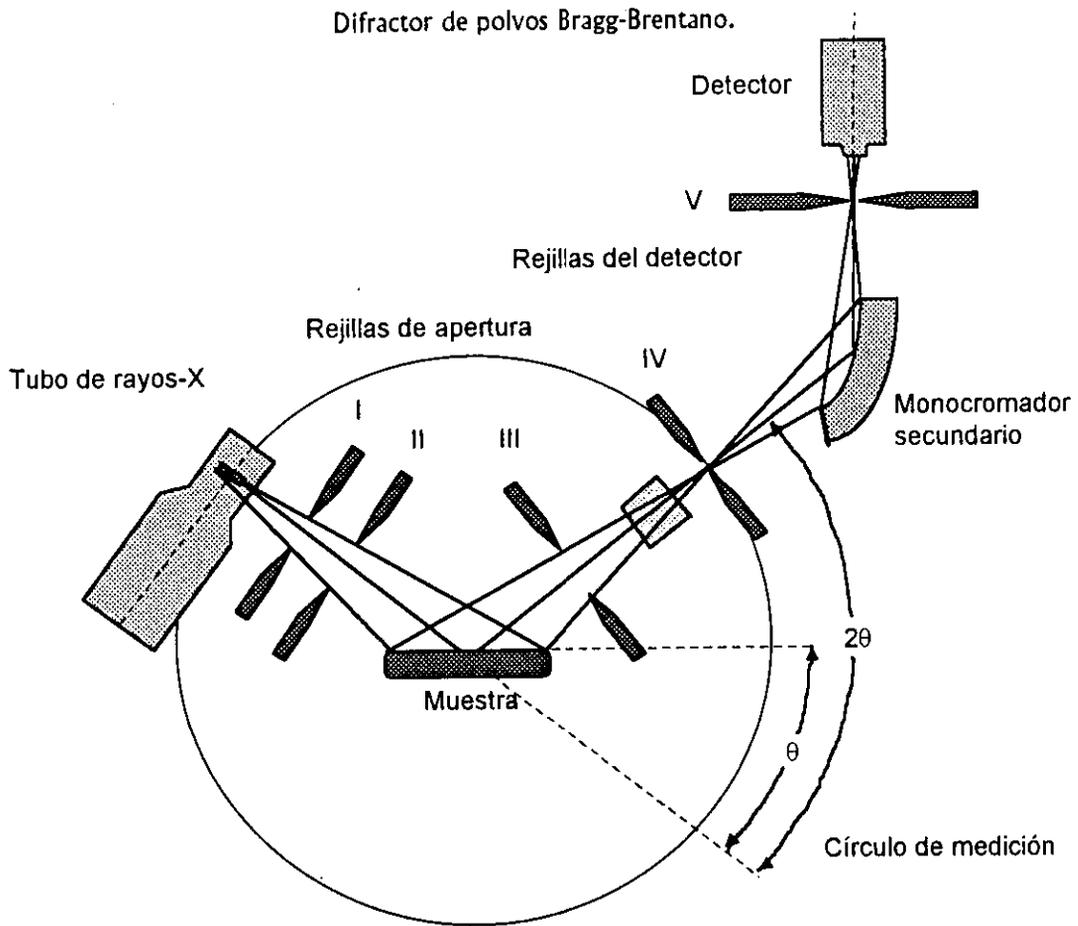


Figura 2·19

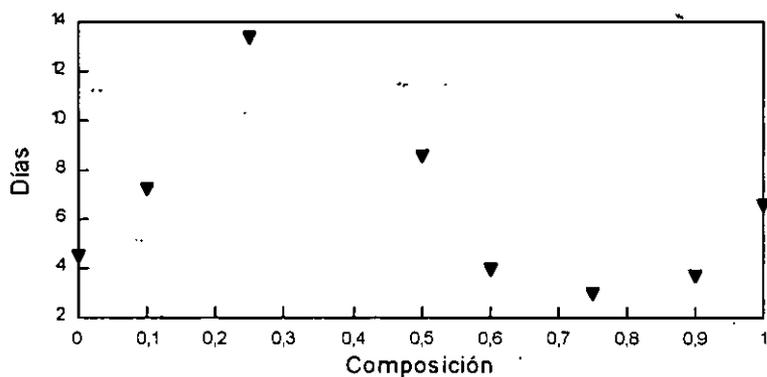
3-1 Métodos de síntesis

3-1-1 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$

Partiendo de Eu_2O_3 (99.99 % Aldrich), Nd_2O_3 (99.99 % Aldrich), NiO (99.99 % Aldrich), y BaCO_3 (99.98 % Aldrich) se mezclaron los reactivos en las cantidades estequiométricas apropiadas para obtener 2.5g del compuesto final y se molieron en un mortero de ágata con acetona, esto último para evitar la dispersión de partículas de polvo y facilitar la homogeneización. Los compuestos se sometieron a un tratamiento térmico inicial durante 24 hrs. a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar CO_2 , luego durante 2 días a $1050\text{ }^\circ\text{C}$. El tratamiento térmico continuó por un tiempo variable que va de 3 a 14 días a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, este tiempo dependió de la composición e incluyó moliendas en mortero de ágata cada 24 hrs. En la gráfica 3-1 se muestran, para el intervalo completo de la solución sólida, los tiempos de este último tratamiento térmico. La totalidad del tratamiento térmico, por otra parte, se llevó a cabo en crisoles de platino o de óxido de estaño.

Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$

Tratamiento térmico ($1200\text{ }^\circ\text{C}$)



Solución sólida $\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$

Gráfica 3-1

3-1-2 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

Partiendo de Eu_2O_3 (99.99 % Aldrich), NiO (99.99 % Aldrich), ZnO (99.99 % Aldrich) y BaCO_3 (99.98 % Aldrich) se mezclaron los reactivos apropiados en cantidades estequiométricas y se molieron en un mortero de ágata con acetona para facilitar la homogeneización. Los compuestos se sometieron a un tratamiento térmico inicial durante 24 hrs. a 700°C para eliminar CO_2 , luego durante 2 días a 1050°C . Para los compuestos de este sistema su tratamiento térmico se completó con un tiempo aproximado de 6 días a 1200°C y moliendas cada 3 días. Aquí también se utilizaron crisoles de platino y de óxido de estaño.

3-2 Análisis por difracción de rayos-X

Los análisis de difracción de rayos-X se llevaron a cabo en un difractor Siemens D-5000 con radiación $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ y $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y con un monocromador secundario de grafito. El intervalo de 2θ fué de 3° a 70° con un tiempo de conteo por paso de $\approx 0.3\text{s}$ y un paso de 0.010° .

Las muestras se montaron en portamuestras redondos de vidrio con una oquedad circular en el centro de 1mm de profundidad, como lo ilustra la figura 3-1.

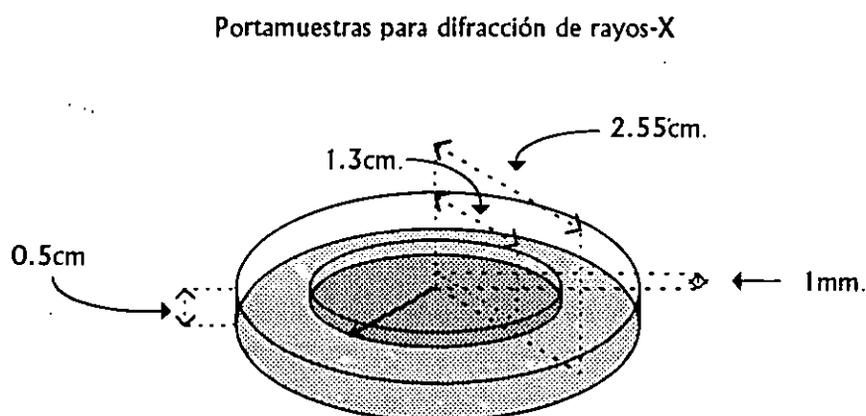


Figura 3-1

3-3 Determinación experimental de densidades

Para la determinación de densidades en polvos se utilizó la técnica de desplazamiento de volúmenes de tetracloruro de carbono (CCl_4) grado espectroscópico en picnómetros de 5ml.

La técnica consta de los siguientes pasos :

- a) Medición del peso del picnómetro vacío, seco y a temperatura ambiente [Pic.].
- b) Medición del peso de picnómetro con tetracloruro de carbono [Pic. + CCl_4^1] hasta obtener una lectura estable. Para llenar el capilar se utilizaron jeringas desechables de 5ml.
- c) En el picnómetro, una vez vaciado y seco, se coloca la muestra de polvo y se pesa [Pic. + M]; el peso de la muestra M se obtiene haciendo la diferencia: $M = [\text{Pic.} + M] - [\text{Pic.}]$ y no debe ser menor al 10% del peso del picnómetro vacío.
- d) Al picnómetro con muestra se le agrega tetracloruro de carbono hasta aproximadamente la mitad de manera que el nivel de CCl_4 sobrepase al nivel del sedimento de la muestra. Luego el picnómetro se coloca en una esfera de vacío controlado y se extraen las burbujas atrapadas en el sedimento. Esto se hace durante un tiempo aproximado de 20 min.
- e) Se llena completamente el picnómetro con tetracloruro de carbono y se toman lecturas de peso hasta que sean constantes. Cabe señalar que en todos estos pasos se utilizaron guantes de plástico para manipular el picnómetro y así evitar la adhesión de grasa en el picnómetro.

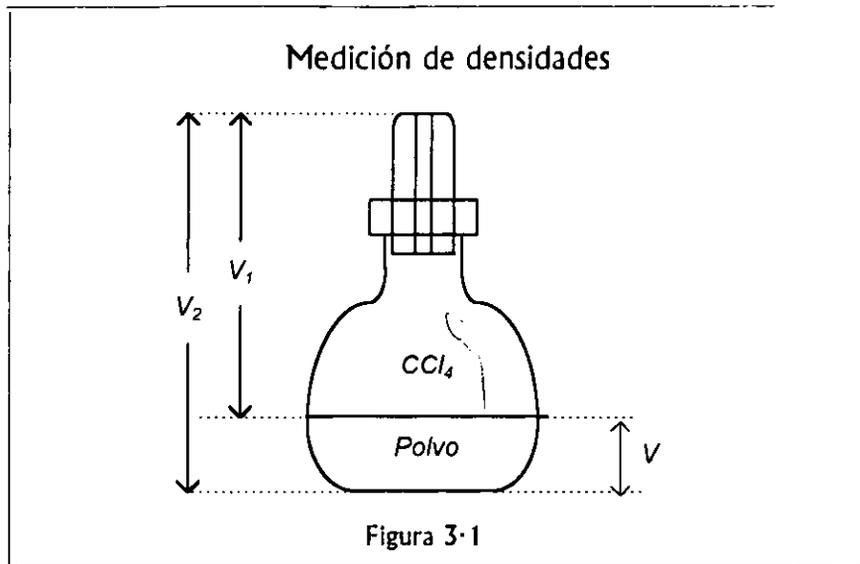
Los cálculos son los siguientes : Densidad del tetracloruro de carbono = ρ^{CCl_4} (20 °C) = 1.584g/ml.

$$(3-3) \quad V_1 = \frac{[\text{Pic.} + \text{CCl}_4^1] - \text{Pic.}}{\rho^{\text{CCl}_4}}$$

$$(3-4) \quad V_2 = \frac{[\text{Pic.} + \text{CCl}_4^2 + m] - m - \text{Pic.}}{\rho^{\text{CCl}_4}}$$

$$(3.5) \quad V = V_1 - V_2$$

$$(3.6) \quad \rho^{\text{exp.}} = \frac{m}{V}$$



3-4 Determinación de los parámetros de celda.

El procedimiento de análisis para la determinación de los parámetros de celda se ilustra, a grandes trazos, en la figura 3-2. En una primera etapa se toman, de las tarjetas PDF (*Powder Diffraction File*) de los compuestos huéspedes, es decir, las correspondientes a los extremos de la solución sólida, los índices de Miller y las distancias interplanares $|d_{hkl}|$ de tres planos ($h k l$), de ser posible con señales de difracción a valores elevados de 2θ , esto es, valores bajos en sus distancias interplanares $|d_{hkl}|$ y a una corta distancia un máximo de otro. Esto es deseable dado que la difracción de rayos-X se vuelve más sensible a los cambios estructurales pequeños a medida que crece el valor del ángulo de difracción 2θ . Una condición necesaria de los planos escogidos es que sean linealmente independientes. Para el sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5 - \text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$, por ejemplo, en las tarjetas PDF de los extremos de la solución sólida se seleccionaron los picos sucesivos mostrados, los ángulos 2θ se obtuvieron mediante la ley de Bragg $2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$.

Determinación de parámetros de celda.

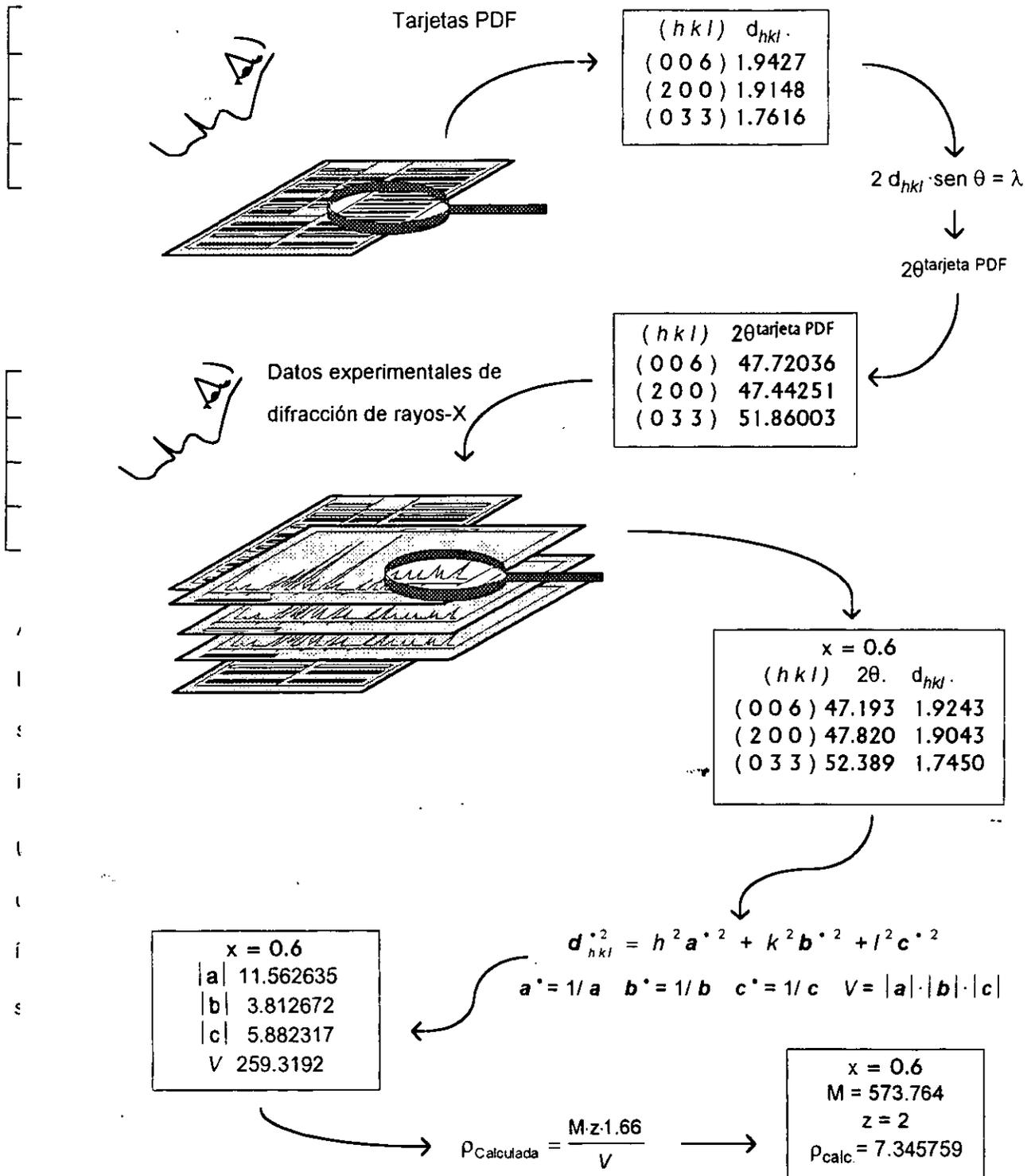


Figura 3-2

4·1 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$

Para este caso, en donde se parte de dos estructuras huéspedes isoestructurales, se encontró una solución sólida continua con fórmula $\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$ en donde $0 < x < 1$. En los difractogramas 1 y 2 es posible apreciar, especialmente en la sección ampliada, el corrimiento de los máximos de difracción debido a los cambios en los parámetros de celda con la composición.

Los datos obtenidos mediante difracción de rayos-X, de los tres planos seleccionados para el cálculo de los parámetros de celda de la serie de soluciones sólidas, se presentan en las tablas 4·1 y 4·2. En el apéndice II se muestra el difractograma (difractograma 1A) y el listado de datos pertenecientes a la solución sólida con composición $x = 0.6$.

Tabla 4·1

Composición →	x = 0	x = 0.10	x = 0.25	x = 0.50
Plano	2θ	2θ	2θ	2θ
(0 0 6)	46.789	46.840	46.9075	47.189
(2 0 0)	47.551	47.539	47.570	47.734
(0 3 3)	51.940	52.010	52.070	52.346

Composición →	x = 0.6	x = 0.75	x = 0.9	x = 1
Plano	2θ	2θ	2θ	2θ
(0 0 6)	47.193	47.382	47.420	47.468
(2 0 0)	47.820	47.893	47.873	47.958
(0 3 3)	52.389	52.632	52.625	52.712

Tabla 4-2

Composición →	x = 0	x = 0.10	x = 0.25	x = 0.50
Plano	$ d_{hkl} $	$ d_{hkl} $	$ d_{hkl} $	$ d_{hkl} $
(0 0 6)	1.9400	1.9380	1.9334	1.9244
(2 0 0)	1.9106	1.9111	1.9099	1.9037
(0 3 3)	1.7590	1.7568	1.7549	1.7463

Composición →	x = 0.6	x = 0.75	x = 0.9	x = 1
Plano	$ d_{hkl} $	$ d_{hkl} $	$ d_{hkl} $	$ d_{hkl} $
(0 0 6)	1.9243	1.9170	1.9156	1.9138
(2 0 0)	1.9043	1.8978	1.8985	1.8954
(0 3 3)	1.7450	1.7375	1.7377	1.7351

Los parámetros de celda de la serie de soluciones sólidas, resultado de sustituir los datos anteriores en las ecuaciones (3-9), (3-10), (3-11) y (3-12), se presentan a su vez en las tabla 4-3.

Tabla 4-3

Composición →	x = 0	x = 0.10	x = 0.25	x = 0.50
$ a $ (Å)	3.8212	3.8222	3.8198	3.8074
$ b $ (Å)	5.920351	5.912610	5.908384	5.878865
$ c $ (Å)	11.64	11.628	11.600364	11.5464
V_{celda} (Å ³)	263.32991	262.78322	261.80683	258.44529

Composición →	x = 0.6	x = 0.75	x = 0.90	x = 1
$ a $ (Å)	3.8086	3.7956	3.7970	3.7908
$ b $ (Å)	5.873435	5.847425	5.838366	5.839784
$ c $ (Å)	11.5458	11.502	11.4936	11.4828
V_{celda} (Å ³)	258.27452	255.28099	254.79328	254.19993

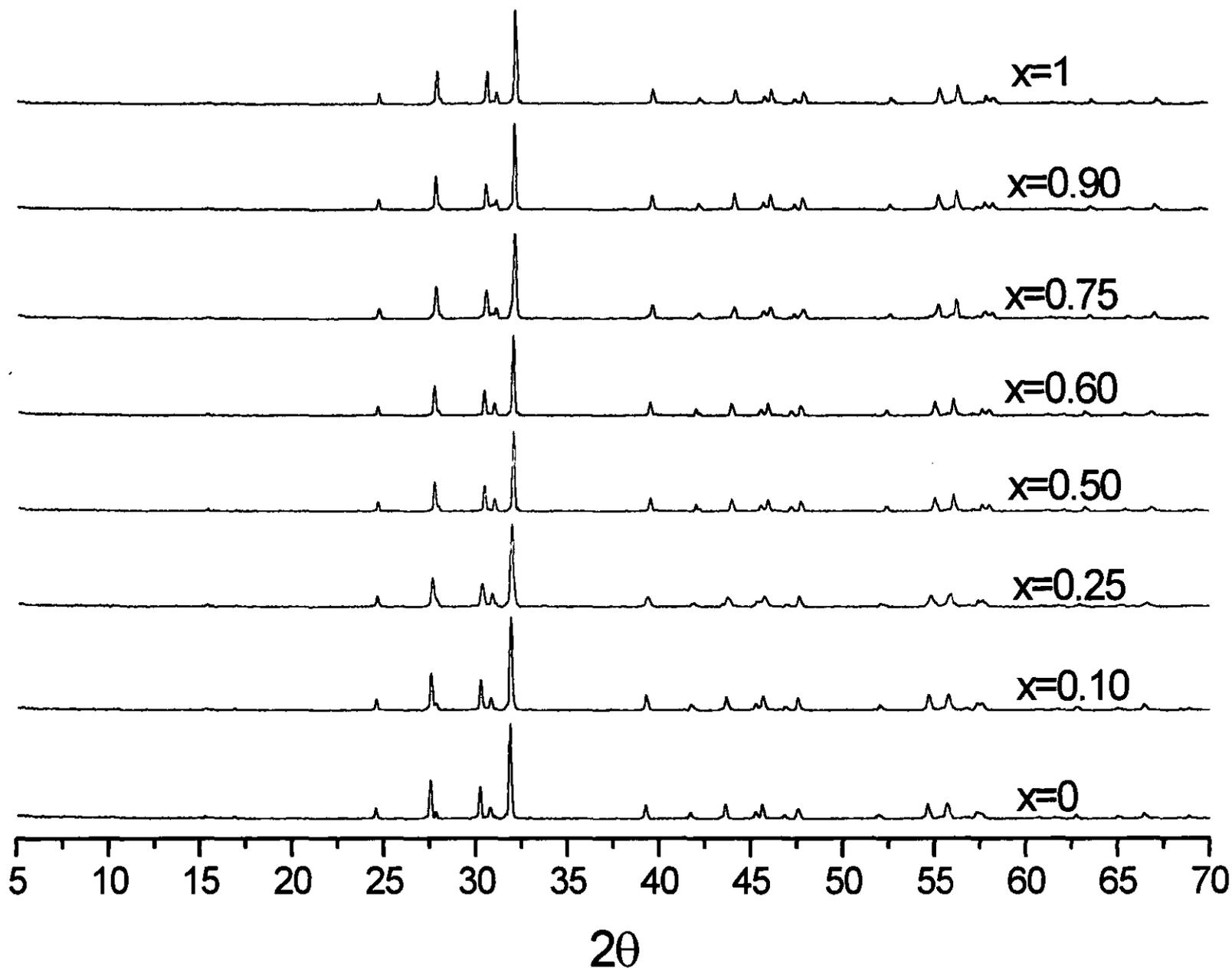
Las variaciones de los parámetros de celda $|a|$, $|b|$, $|c|$ y V_{celda} con la composición se representadan en las gráficas 4-1, 4-2, 4-3 y 4-4. junto con un ajuste lineal.

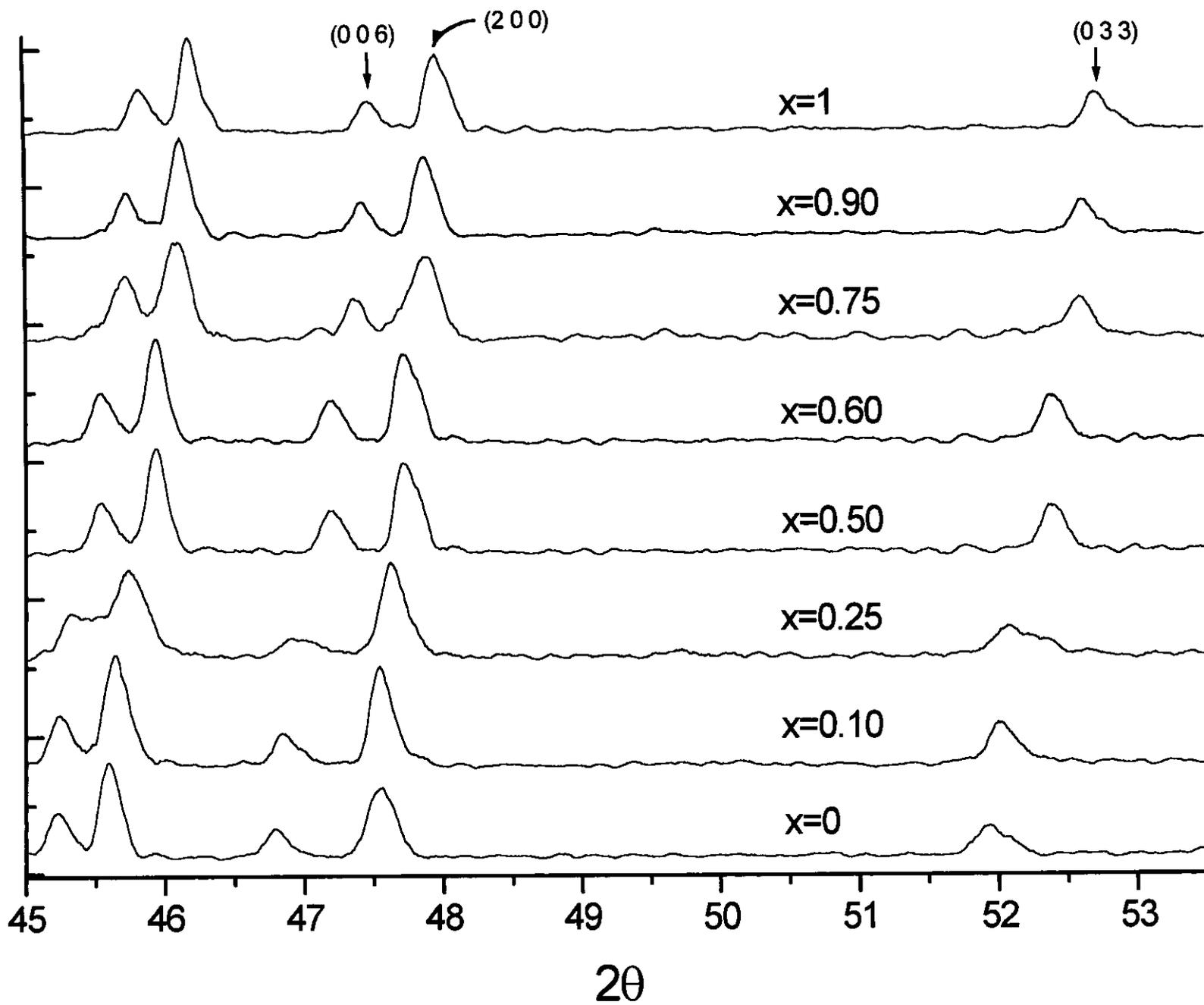
Por su parte, la tabla 4-4. muestra los datos de densidad obtenidos con la ecuación (3-13) llamada aquí densidad calculada $\rho^{\text{calc.}}$ y es comparada con los datos de densidades obtenidos mediante mediciones directas por desplazamiento de volúmenes en picnómetros de 5 ml. llamada aquí densidad experimental $\rho^{\text{exp.}}$, asimismo se muestran las masas moleculares M usadas en la determinación de la densidad calculada.

Tabla 4-4

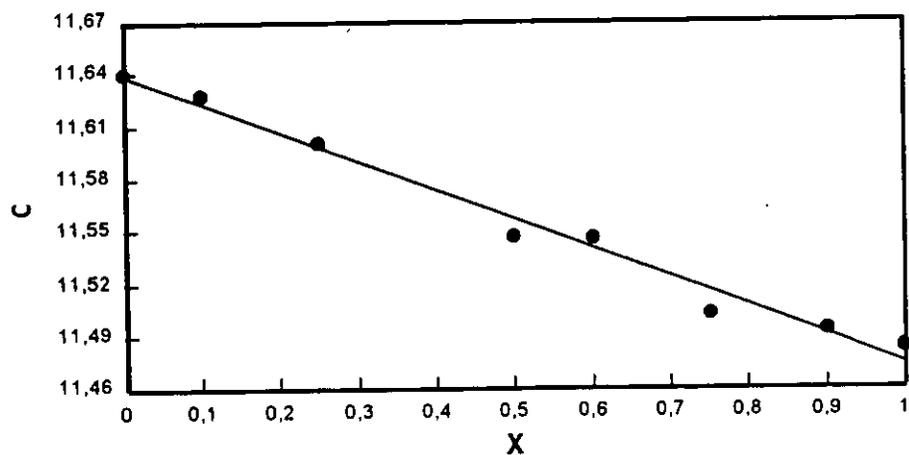
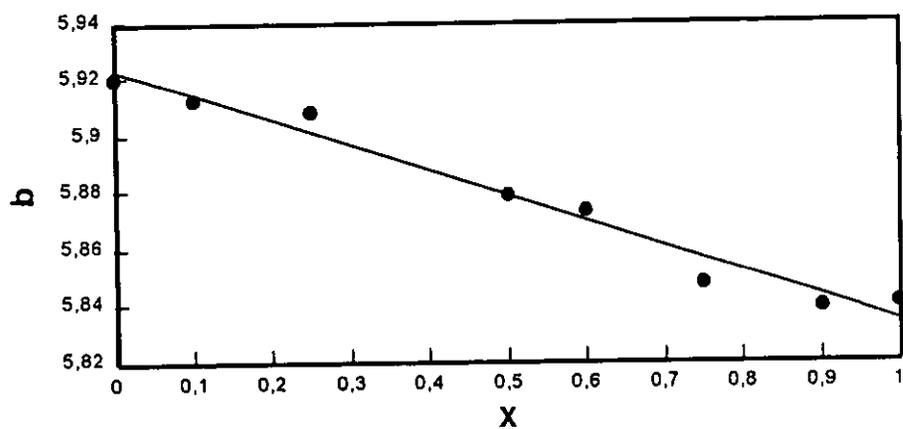
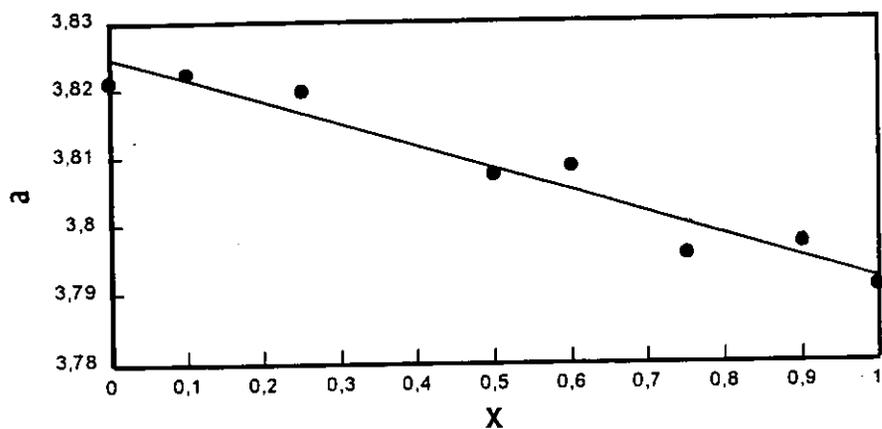
Composición x	M	$\rho^{\text{calc.}}$ (g/ml)	$\rho^{\text{exp.}}$ (g/ml)
0	564.494	7.0615714	7.1170042
0.10	566.039	7.1077093	7.1513298
0.25	568.3565	7.1828242	7.2073887
0.50	572.219	7.306951	7.3507514
0.60	573.764	7.3457589	7.375472
0.75	576.0815	7.439174	7.4920995
0.90	478.399	7.4866067	7.5366379
1.	579.944	7.5385374	7.5744084

La gráfica 4-5 presenta visualmente estos datos comparando los resultados obtenidos mediante medicion directa en picnómetros de 5ml. con los resultados calculados a partir de los datos de difracción de rayos-X



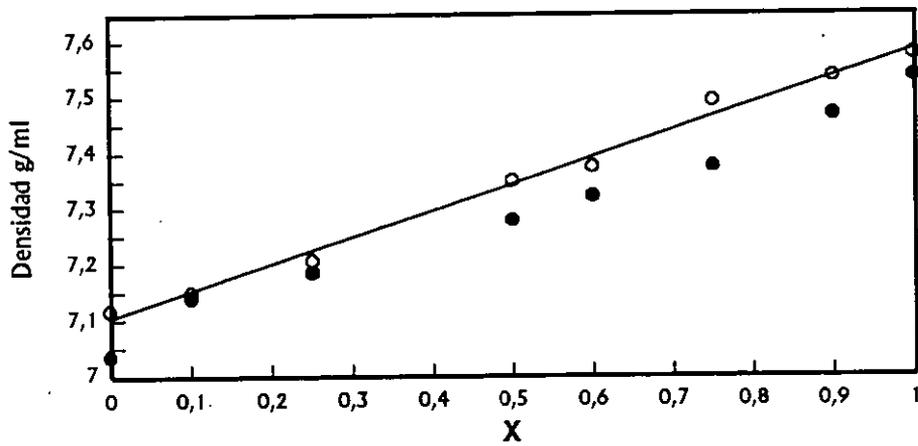
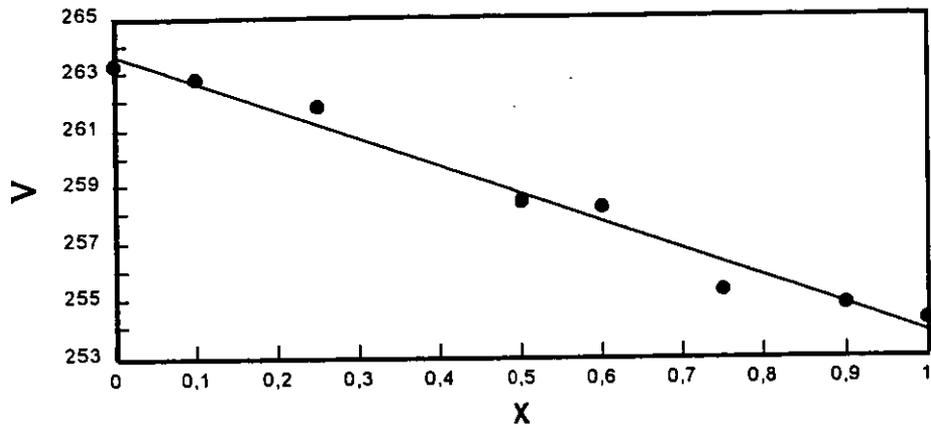
 2θ

$\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$: parámetros de celda.



Gráficas 4-1, 4-2 y 4-3

$\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$. Volumen de celda y densidad.



○ d calc g/ml — d calc. regresión ● d exp g/ml

Gráficas 4-4 y 4-5

4.2 Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

En el sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ al incorporar cationes Zn^{2+} en el compuesto $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ se forma una solución sólida sustitucional con fórmula $\text{Eu}_2\text{BaNi}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}_5$ en donde $0.7 \leq y < 1$.

Por el otro lado: al incorporar cationes Ni^{2+} en el compuesto $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ se obtiene una solución sólida con fórmula $\text{Eu}_2\text{BaNi}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}_5$ cuyos límites son $0 < y \leq 0.35$. En este caso la estructura del compuesto $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ no ha sido aún determinada.

Para los compuestos con preparados con composiciones de $0.35 < y < 0.7$ el resultado fue una mezcla de compuestos con estructuras $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ y $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

A fin de tener una exposición lo más sencilla posible la figura 4.1 muestra las distintas fases halladas en el sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ en donde a las mismas se les asignan números romanos. A lo largo del presente trabajo se recurrirá de continuo a dicho diagrama.

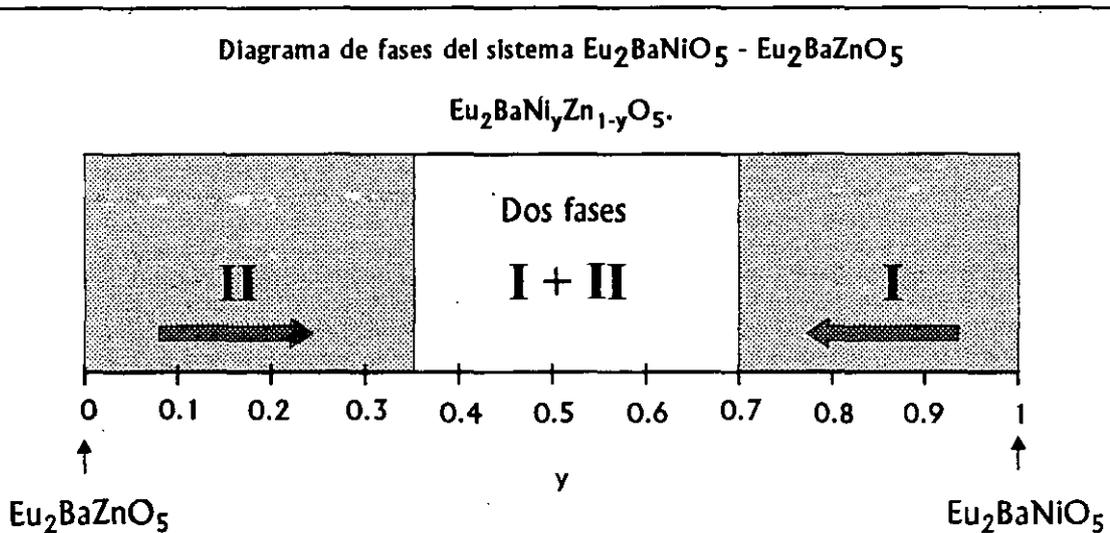
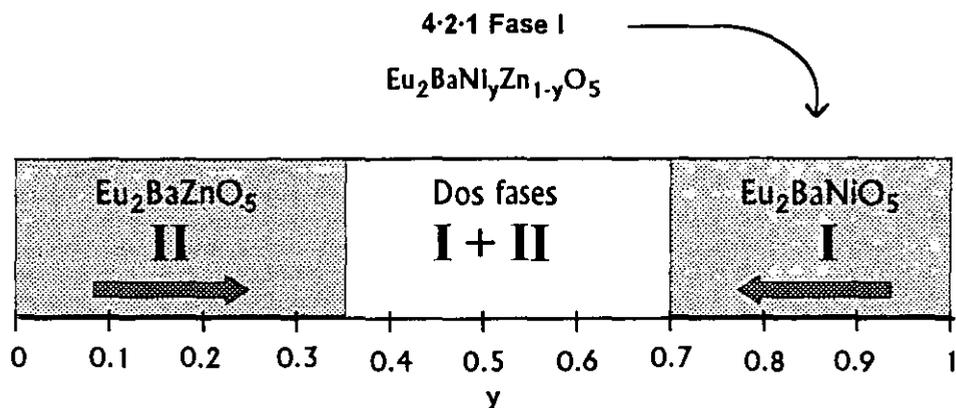


Figura 4.1



En los difractogramas 3 y 4 se puede ver cómo se conserva la estructura y el desplazamiento de los máximos de difracción propios de la serie de soluciones sólidas obtenidas experimentalmente. En el apéndice II se encuentran el difractograma (difractograma 2A) y el listado de datos de difracción de una muestra de la solución.

Los datos de difracción de rayos-X de los planos de reflexión (0 0 6), (2 0 0) y (0 0 3) para la serie de soluciones sólidas con estructura tipo Eu₂BaNiO₅ y el compuesto mismo son los siguientes:

Tabla 4·5 Eu₂BaNi_yZn_{1-y}O₅

Composición →	y = 0.7	y = 0.75	y = 0.90	y = 1
Plano	2θ	2θ	2θ	2θ
(0 0 6)	47.051	47.206	47.321	47.468
(2 0 0)	48.129	48.096	48.964	47.958
(0 3 3)	52.479	52.552	52.626	52.712

Composición →	y = 0.7	y = 0.75	y = 0.90	y = 1
Plano	d _{hkl}	d _{hkl}	d _{hkl}	d _{hkl}
(0 0 6)	1.9298	1.9238	1.9194	1.9138
(2 0 0)	1.8890	1.8903	1.8951	1.8954
(0 3 3)	1.7422	1.7400	1.7377	1.7351

Al sustituir los datos anteriores en las ecuaciones (3-9), (3-10), (3-11) y (3-12) se obtienen los parámetros de celda presentados en la tabla 4-6.

Tabla 4-6



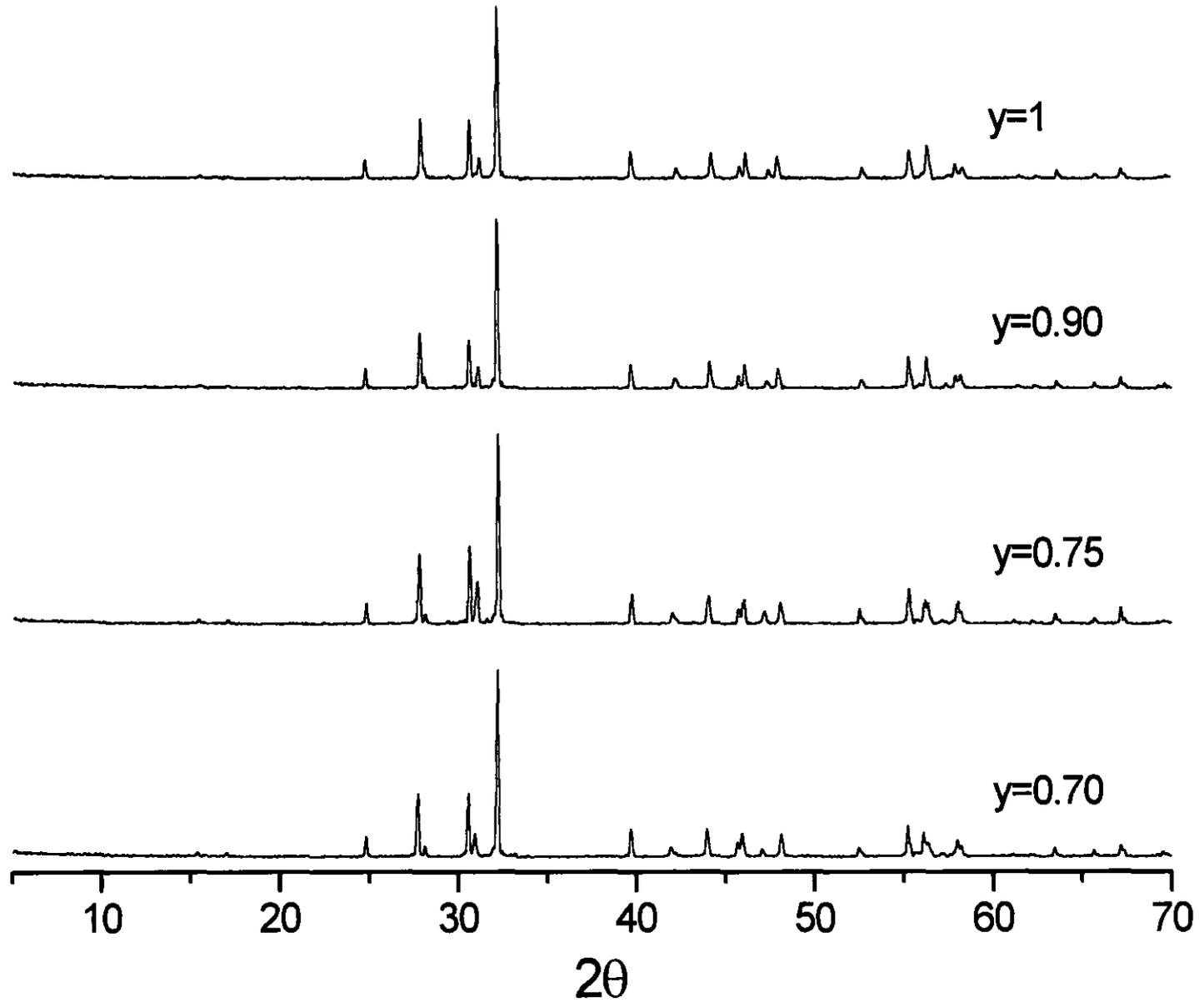
Composición →	y = 0.7	y = 0.75	y = 0.90	y = 1
a (Å)	3.7780	3.7806	3.7902	3.7908
b (Å)	5.857284	5.852665	5.835388	5.839784
c (Å)	11.5788	11.5428	11.5164	11.4828
V _{celda} (Å ³)	256.22518	255.40275	254.84249	254.19993

Los datos de densidad calculada $\rho^{\text{calc.}}$ son el producto de sustituir los parámetros de celda en la ecuación (3-13). La tabla 4-7 contiene la densidad calculada junto a la experimental $\rho^{\text{exp.}}$.

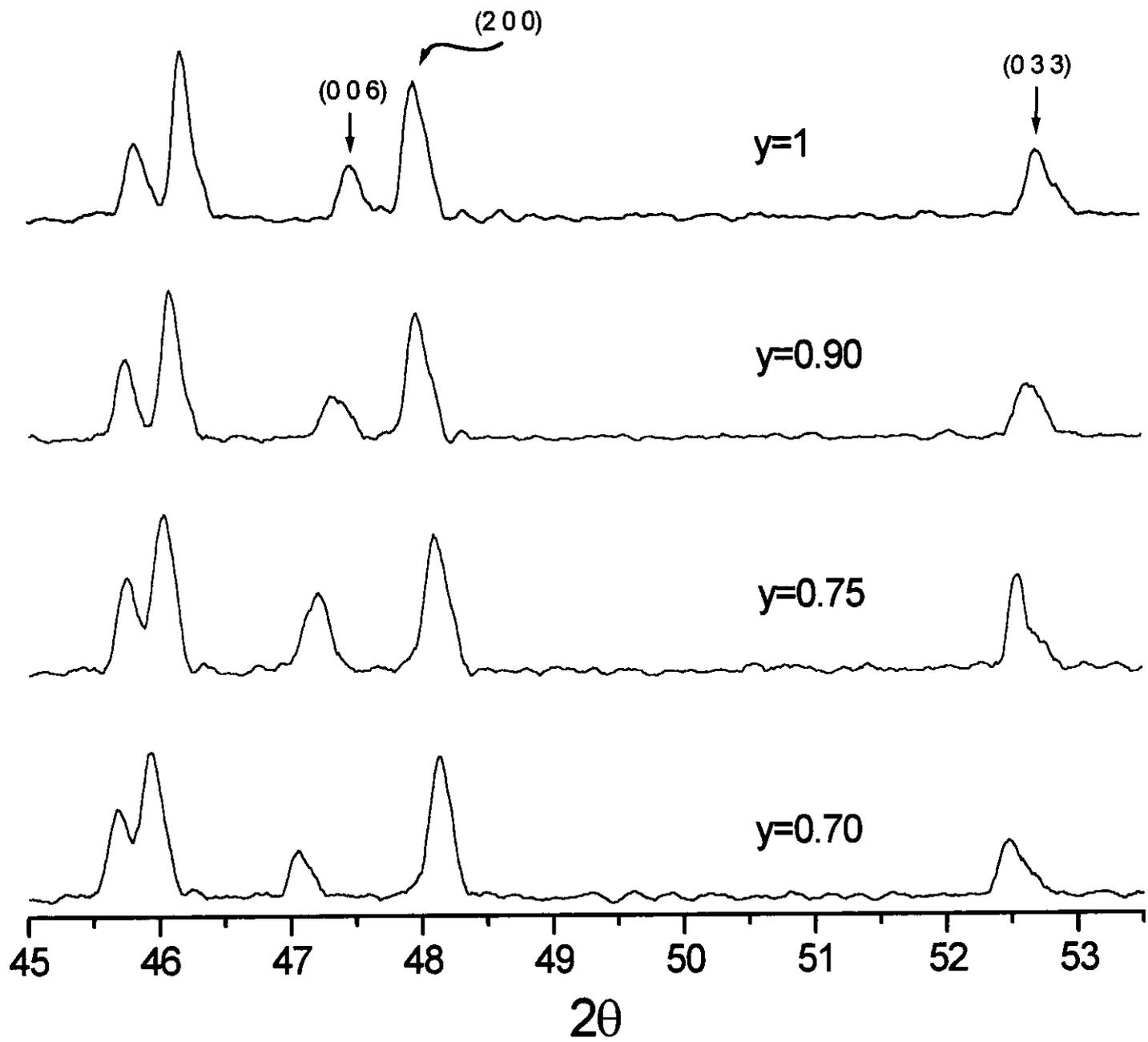
Tabla 4-7

Composición x	M	$\rho^{\text{calc.}}$ (g/ml)	$\rho^{\text{exp.}}$ (g/ml)
1.00	579.944	7.53500	7.5744084
0.90	580.614	7.52890	7.5640388
0.75	581.619	7.44753	7.5605101
0.7	581.954	7.41815	7.5405832

En cuanto a las representaciones matemáticas de los datos contenidos en las tablas precedentes las gráficas 4-6, 4-7, 4-8 y 4-9 muestran, por una parte, la variación de los parámetros de celda con la composición; al tiempo que la gráfica 4-10, por la otra, presenta la comparación entre las densidades calculadas y las obtenidas experimentalmente mediante desplazamientos de volúmenes en picnómetros de 5ml.



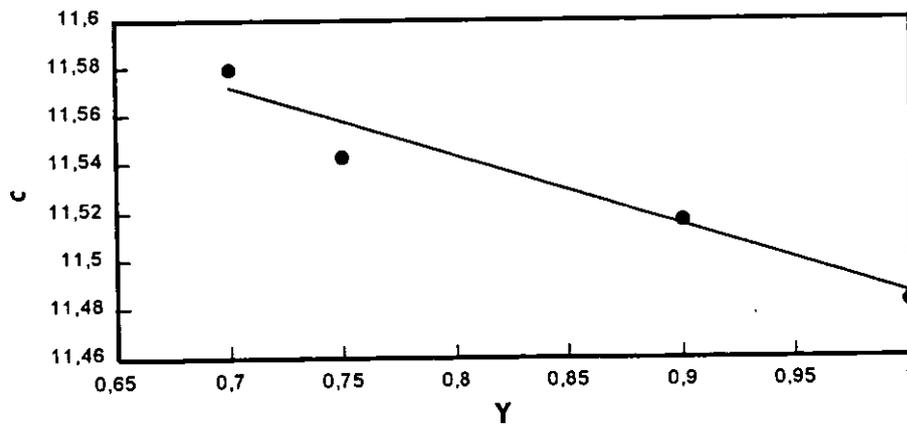
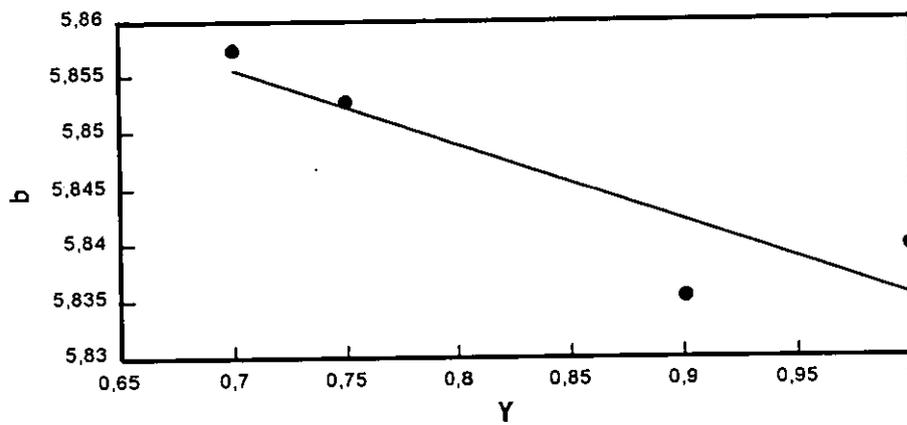
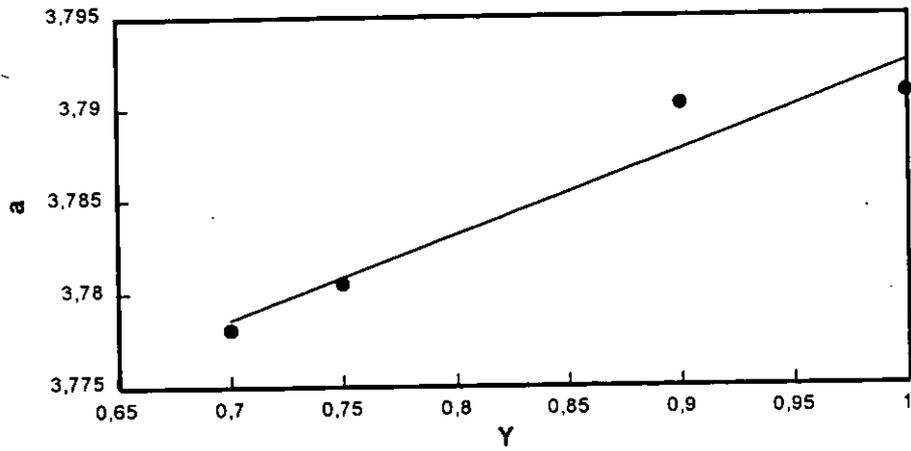
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

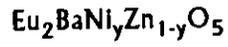


Fase I: parámetros de celda.

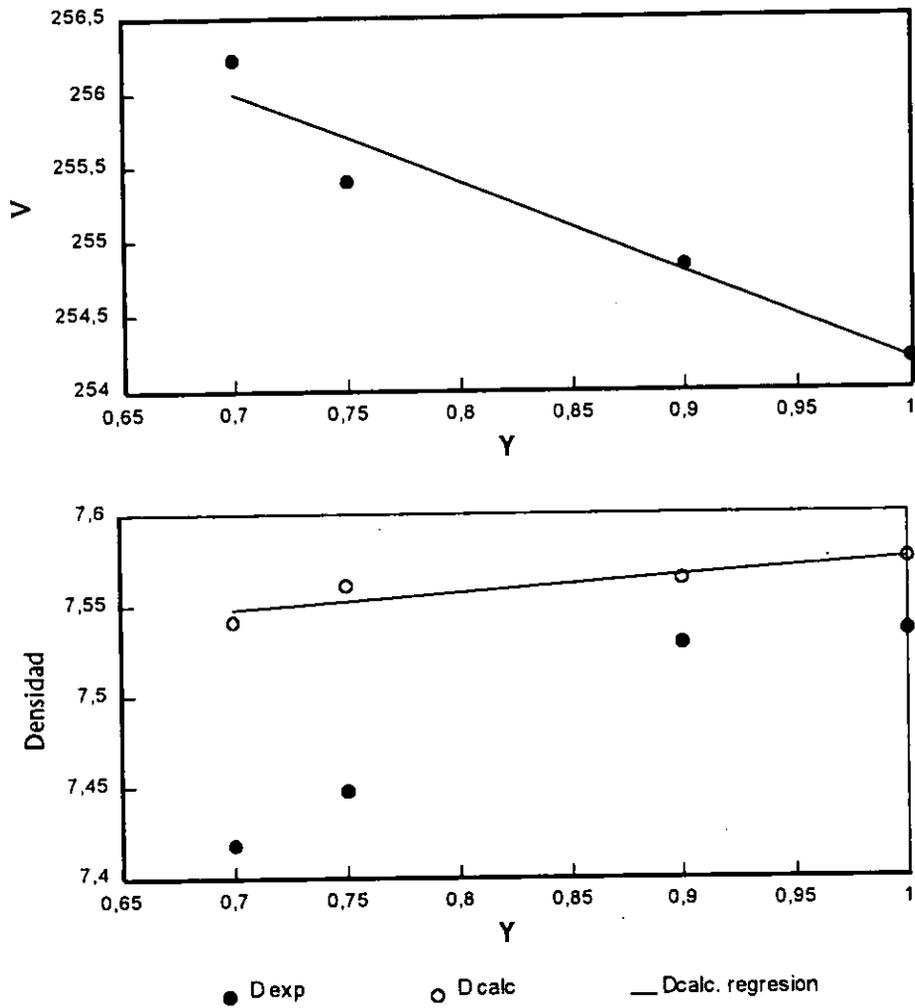


Gráficas 4·6, 4·7 y 4·8.

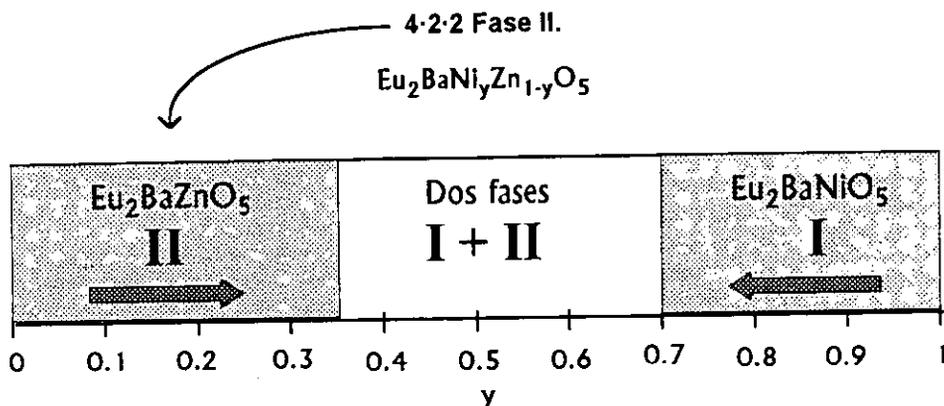
Sistema $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5\text{-Eu}_2\text{BaZnO}_5$



Fase I: volumen de celda y densidades.



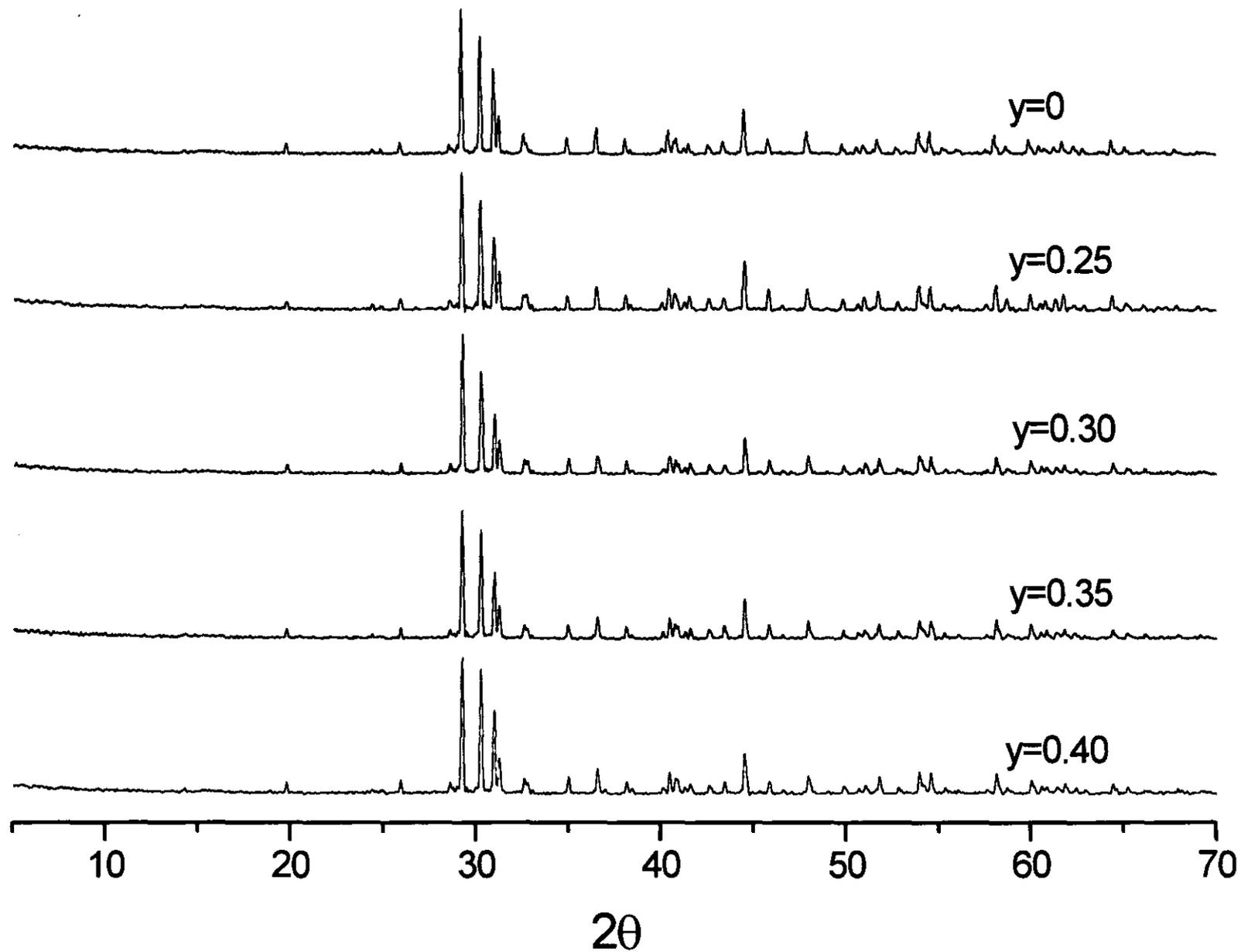
Gráficas 4·9 y 4·10

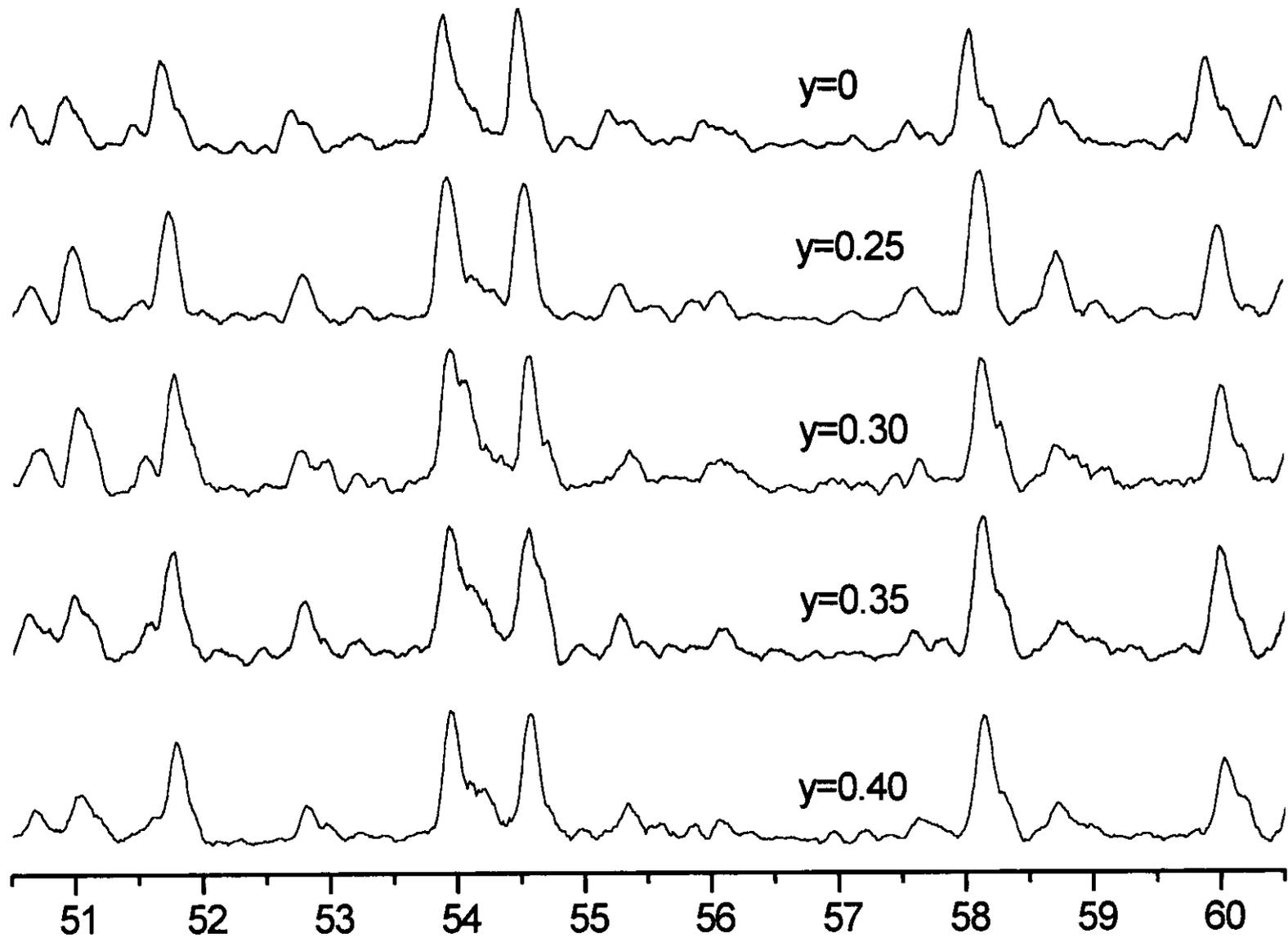


En los difractogramas correspondientes a las muestras de la solución sólida de la fase II es posible apreciar la conservación estructural y el desplazamiento en los máximos de difracción (Difractogramas 5 y 6). Es posible observar con más detalle el difractograma de una de las muestras de la solución sólida en el apéndice II (difractograma 5A). Las densidades experimentales de la solución sólida se muestran en la tabla 4·8 y su representación en la gráfica 4·11. En la gráfica 4·12 se representan las densidades experimentales de las dos soluciones sólidas del sistema.

Tabla 4·8

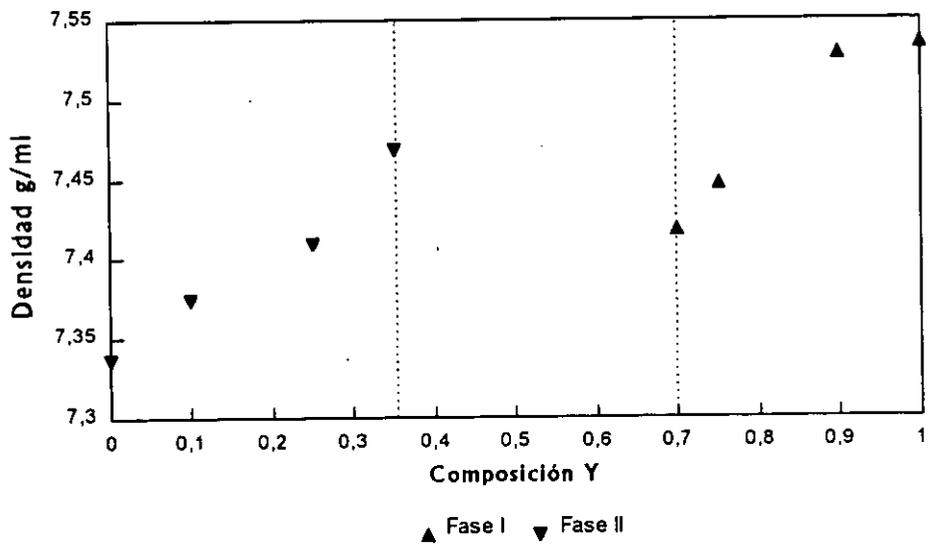
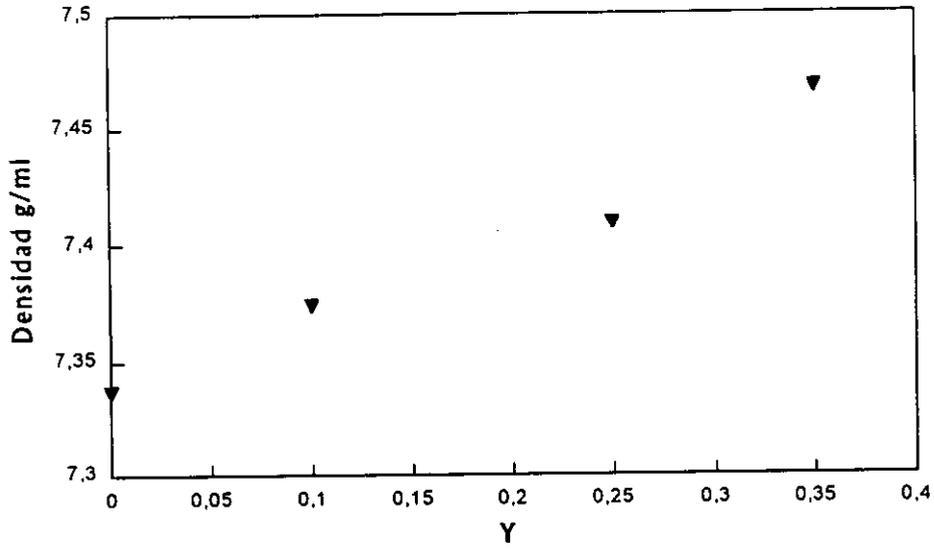
Composición y	$\rho^{exp.}$ (g/ml)
0.00	7.33661
0.10	7.37431
0.25	7.40915
0.35	7.46782



 2θ



Densidades experimentales



Gráficas 4-11 y 4-12.

Capítulo V

Conclusiones

La ciencia es, en efecto, interpretación de los hechos. Estos, por sí mismos no nos dan la realidad, al contrario, la ocultan, esto es, nos plantean el problema de la realidad. Si no hubiera hechos no habría problemas, no habría enigmas, no habría nada oculto que es preciso des-ocultar, des-cubrir.

Jose Ortega y Gasset (En torno a Galileo.)

Glosario

Alúmina - Es un material anfotérico con fórmula general Al_2O_3 , actúa como refractario en productos de baja temperatura y como conductor en composiciones de alta temperatura. La alúmina se usa en la manufactura de abrasivos, refractarios, vajillas, recubrimientos refractarios, superficies protectoras para transistores, bujías, pantallas infrarrojas, resistencias, semiconductores, lasers, partes de turbinas de gas, dientes y huesos artificiales, etc. | **β -alúmina**. Es el nombre dado a una serie de compuestos que presentan propiedades de conductividad iónica. El compuesto progenitor es la β -alúmina de sodio, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. La fórmula general de la serie es $M_2\text{O} \cdot nX_2\text{O}_3$ en donde n puede tomar cualquier valor entero de 5 a 11; M es un catión monovalente ([Metal alcalino]⁺, Cu^+ , Ag^+ , NH_4^+) y X es un catión trivalente: Al^{3+} , Ga^{3+} o Fe^{3+} .

Capacitor - Dispositivo electrónico compuesto de placas conductoras separadas por placas de un material dieléctrico capaz de almacenar energía.

Cerámica - Cualquier clase de material inorgánico, no-metálico que para su producción o uso es sujeto a temperaturas de 540°C o mayores. Las cerámicas comprenden óxidos metálicos, boruros, carburos o nitruros o bien mezclas de ellos.

Cerámica avanzada - Cerámica preparada a partir de sustancias sintéticas de gran pureza con requerimientos funcionales específicos.

Cerámica tradicional - Cerámica hecha a partir de materiales naturales mediante conformación y quemado.

Compuesto - Sustancia con la presencia de dos o más elementos combinados en proporciones fijas. Ya que sus elementos se encuentran unidos entre sí mediante enlaces químicos sólo se pueden aislar mediante reacciones químicas.

Corundum - Es la única forma de la alúmina que permanece estable al ser calentada por arriba de los 100°C, también es conocida como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Corundum* es el nombre latino del compuesto; en español es conocido como coridón. Se usa como abrasivo y como material refractario.

Dominio - Región microestructural dentro de una muestra. Por ejemplo, en un material ferroeléctrico, la región en la cual los espines electrónicos está alineados.

Electrolito sólido - Material cerámico capaz de conducir electricidad el cual actúa como electrolito en baterías, celdas de combustible o sensores de oxígeno. La conducción eléctrica se lleva a cabo mediante movimiento de electrones, de huecos o de iones cargados.

Esfera de Ewald - Se define como una esfera de radio $1/\lambda$ tal que tiene por centro la muestra cristalina de un experimento de difracción.

Espinela - Grupo de minerales isométricos con la misma estructura general y fórmula:

$\text{R}^{2+}\text{O}\cdot\text{R}_2^{3+}\text{O}_3$, en donde R^{2+} es un metal divalente (Mg, Fe^{2+} , Zn, Co, Ni, etc.) y R^{3+} es un metal trivalente (Fe^{3+} , Cr, Al). En la espinela normal todos los cationes divalentes ocupan los sitios octaédricos al tiempo que los cationes trivalentes ocupan ambos sitios: los tetraédricos y los octaédricos como en $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Retentividad - Se refiere al flujo magnético remanente B_R , esto es, un material con una alta retentividad conserva, una vez polarizado, una elevado momento dipolar neto.

Semiconductor - Cualquier material con una modesta conductividad eléctrica la cual se incrementa al elevar la temperatura. Entre las cerámicas semiconductoras se encuentran carburos de silicio (usados en elementos de calentamiento) y otros carburos, óxidos de metales de diversas cargas (e.g. ZnO) y cerámicas electrónicas especializadas como GaAs.

Sinterización - Es el enlace de las partículas de un material policristalino cuando se calentado a temperaturas cercanas a su punto de fusión. En la escala microestructural estos enlaces se presentan como cuellos cohesivos en los puntos de contacto entre partículas.



Sistema - En el lenguaje termodinámico se llama sistema al objeto de estudio para diferenciarlo de los alrededores, es decir, todo aquello que no es el sistema. El término sistema dentro de la química del estado sólido no está muy apartado de su campo semántico original: aquí sistema es el conjunto de compuestos hallados mediante la combinación química de dos o más compuestos a ciertas condiciones dadas, comúnmente el sistema es denotado por el nombre de los reactivos, así, podemos hablar del sistema aquí estudiado: $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-NiO-BaCO}_3$. Para el caso de las soluciones sólidas es común denotar el sistema no por los reactivos sino por las estructuras huésped de los extremos de las solución, de este modo, el sistema del ejemplo anterior quedaría denotado por: $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5\text{-Nd}_2\text{BaNiO}_5$. Cabe señalar que el número de compuestos de un sistema como éstos es infinito, lo que se hace al estudiarlos es tomar muestras representativas del conjunto de ellos.

Solución - Mezcla homogénea de dos o más sustancias las cuales se pueden separar mediante métodos físicos. Las soluciones tiene una composición variable.

Solución sólida - Es una fase cristalina de composición variable. Al hablar de una solución sólida se habla de una serie de compuestos, éstos, a semejanza de los compuestos químicos comunes, precisan de reacciones químicas a fin de aislar sus elementos. A diferencia de los compuestos químicos comunes el conjunto de compuestos de una solución sólida no tienen composición fija.

Vacancia - Es un defecto de la estructura cristalina que consiste en una posición no ocupada en la red. El término es claramente un anglicismo, quizá lo más apropiado sería hablar de huecos pero vacancia es ya comúnmente usado entre los especialistas de la química del estado sólido.

Bibliografía.

- ✂ **Abbagnano, Nicola.** "Renaissance humanism." *Dictionary of the history of ideas*. Vol. IV. 1973
Charles Scribner's Sons.
- ✂ **Abraham, Thomas.** "Economics of Electronic Ceramics." *American Ceramic Society Bulletin*.
Feb. 1996. pp. 47-49.
- ✂ **J. A. Alonso, J. Amador, J. L. Martínez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche.**
"Neutron Diffraction Study of the Magnetic Structure of $\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$." *Solid State
Communications*, Vol. 76, No. 4, pp. 467-474, 1990.
- ✂ **A. de Andrés, S. Taboada, J. L. Martínez, M. Dietrich, A. Litvinchuk y C. Thomsen.** " Nd^{3+}
crystal-field transitions studied by Raman and FIR spectroscopies in $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$." *Physical
Review B*, Vol. 55, No. 6, (1997), pp. 3568-3573.
- ✂ **A. de Andrés, S. Taboada, J. L. Martínez, A. Salinas, J. Hernández y R. Sáez-Puche.**
"Optical Phonons in R_2BaMO_5 oxides with $\text{M} = \text{Co, Ni, Cu}$, and $\text{R} =$ a rare earth." *Physical
Review B*, Vol. 47, No. 22, pp. 14898-14904, 1993.
- ✂ **Jeremy K. Burdett y John F. Mitchell.** "Crucial Interplay of Orbital and Cation-Anion
Interactions in the Solid State: Distortions of NiO_6 Octahedra in $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ Oxides". *J. Am.
Chem. Soc.*, 1990, 112, pp. 6571-6579.
- ✂ **D. J. Buttrey, J. D. Sullivan y A. L. Rheingold.** "Phase Equilibrium Study of the Y-Ba-Ni-O
System and Structural Characterization of the New Quasi-One-Dimensional Oxide Y_2BaNiO_5 ."
Journal of Solid State Chemistry, **88**, (1996), pp. 291-302.

- ✧ Curtius, Ernst Robert. *European Literature and the Latin Middle Ages*. Harper Torchbooks. 1953.
- ✧ J. Darriet y L. P. Regnault. "The compound Y_2BaNiO_5 : A New Example of a Haldane Gap in a $S = 1$ Magnetic Chain." *Solid State Communications*, 1993, Vol 86, No. 7, pp. 409-412.
- ✧ Arthur Dodd y David Murfin. *Dictionary of Ceramics*. 3ª edición. The Institute of Materials. The University Press, Cambridge, 1994.
- ✧ Arthur B. Ellis, Geoge B. Lisensky, Margret J. Geselbracht, William R. Robinson y Brian J. Johnson. *Teaching General Chemistry. A Materials Science Companion*. American Chemical Society. Washington, DC. 1993.
- ✧ E. García-Matres, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, J. A. Alonso, A. Salinas-Sánchez y R. Saez-Puche." Structural Characterization and Polymorphism R_2BaNiO_5 ($R = Nd, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$) Studied by Neutron Diffraction." *Journal of Solid State Chemistry*, **103**, (1993), pp. 322-333.
- ✧ Robert M. Hazen. "Perovskites." *Scientific American*, June 1998, pp. 74-81.
- ✧ A. Hernández-Pérez, J. A. Chávez-Carvayar, M. E. Villafuerte-Castrejón. "Estudio de los Compuestos Tipo Perovskitas con Fórmula RE_2BaZnO_5 ." (En preparación para la Revista Mexicana de Física.)
- ✧ J. Hernández-Velasco, A. Salinas-Sánchez y R. Sáez-Puche. "Antiferromagnetic Ordering and Structural Characterization of the Brown Colored R_2BaCoO_5 Oxides ($R = \text{Rare Earth}$)." *Journal of Solid State Chemistry*, **110**, (1994), pp. 321-329.
- ✧ John Horgan. "The death of proof." *Scientific American*. October 1993, pp. 74-82.

- ✂ W. D. Kingery." Ceramic Technology - Past, Present, Future." *High Tech Ceramics*, editado por P. Vincenzini. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1987, pp 31-40.
- ✂ Araceli E. Lavat, Enrique J. Baran, Regino Sáez-Puche, Antonio Salinas-Sánchez y Manuel J. Martín-Llorente." Infrared spectroscopic characterization of mixed oxides of the type R_2BaNiO_5 (R = Co, Ni, Cu, Zn)." *Vibrational Spectroscopy*, 3, (1992), pp. 291-298.
- ✂ Iane J. McCole. *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*. 2ª edición. Plenum Press, New York and London, 1994.
- ✂ H. Müller-Buschbaum y Ch. Lang. "Notiz über Synthese und Kristallstruktur von $BaPtEu_2O_5$ und $BaNiEu_2O_5$." *Journal of Less Common Metals*, 142 (1988), L1-L3.
- ✂ H. Müller-Buschbaum y I. Rüter." Über und mit oktaedrisch $BaNiDy_2O_5$ und $BaNiLu_2O_5$ tetragonal pyramidal koordiniertem Ni^{2+} ." *Z. anorg. allg. Chem.*, 572, (1989), pp. 181-185.
- ✂ Rustum Roy. "The Nature and Nurture of Technological Health". *Ceramics and Civilization. Volume III. High-Technology Ceramics Past, Present, and Future. The Nature of Innovation and Change in Ceramic Technology*. Editor: W. D. Kingery. 1986 The American Ceramics Society, Inc.
- ✂ R. Saez-Puche, J. M. Coronado, C. L. Otero-Díaz, J. M. Martín Llorente. " Microstructure and Magnetic Properties of R_2BaNiO_5 (R = Sm, Gd, Yb and Lu)." *Materials Chemistry and Physics*, 34, (1993), pp. 233-237.
- ✂ R. Saez-Puche, J. M. Coronado, C. L. Otero-Díaz, J. M. Martín Llorente. " Structural Change and Magnetic Properties of $Y_2BaNi_{1-x}Zn_xO_5$ Oxides." *Journal of Solid State Chemistry*, 93, (1991), pp 461-468.

- ✧ R. Saez-Puche y J. Hernandez-Velasco. "Structural Relationships and Magnetic Behavior in R_2BaMO_5 Oxides (R = Rare Earth; M = Co, Ni and Cu)." *Advanced Materials Research*, Vols. 1-2, (1994), pp. 65-82.
- ✧ S. Saito. "Present and future world market for high technology ceramics." *High Tech Ceramics*, edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1987- Printed in the Netherlands.
- ✧ A. Salinas-Sánchez, J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche y J. L. Martínez. " Structural Characterization of R_2BaCuO_5 (R = Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm) Oxides by X-Ray and Neutron Diffraction. " *Journal of Solid State Chemistry*, **100**, (1992), pp. 201-211.
- ✧ Maxine Savitz. "Comercialization of Advanced Structural Ceramics Part I." *American Ceramic Society Bulletin*, Jan. 1999, pp. 53-56.
- ✧ Stephan Schiffler y Hanskarl Müller-Buschbaum. "Ein neuer Strukturtyp zur Formel $ABLn_2O_5$ Zur Kenntniss von $BaNiNd_2O_5$." *Z. znorg. allg. Chem.*, **532**, (1986), pp. 10-16.
- ✧ Stephan Schiffler y Hanskarl Müller-Buschbaum. "Neue Verbindungen zum $BaNiNd_2O_5$ -Typ: $BaNiLn_2O_5$ (Ln = Sm, Gd, Ho, Er, Tm)." *Monatshefte für Chemie*. Vol. 118, (1987), pp. 747-748.
- ✧ Settis, Salvatore. *La tempestad interpretada*. Ediciones Akal S.A. 1990
- ✧ R. D. Shannon and C. T. Prewitt. "Effective Ionic Radii in Oxides and Flourides. " *Acta Cryst.*, (1969), B25, pp. 925-1048.

- ✂ William F. **Smith**. *Foundations of Materials Science and Engineering*. Mc Graw-Hill, Inc.
Segunda edición, 1993.
- ✂ Robert L. **Snyder**. "X-Ray Diffraction." *Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment*. Editores: R.W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. Volumen 2A . Characterization of Materials. Part I. Editor del volúmen: Eric Lifshin. 1992 VCH Weinheim · New York · Basel · Cambridge.
- ✂ **Steiner**, George. *En el Castillo de Barba Azul. Aproximación a un nuevo concepto de cultura*. Editorial Gedisa, Primera edición, Barcelona, 1991.
- ✂ M. **Taibi**, J. Aride, J. Darriet, A. Moqine y A. Boukhari " Structure cristalline de l'oxyde $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$." *Journal of Solid State Chemistry*, **86**, (1990), pp. 233-237.
- ✂ P. **Vincenzini**. "Ceramics: Some Approaches to the Meaning of the Term and Reseach Prospects." *Fundamentals of Ceramic Engineering*. Editor: P. Vincenzini. 1991 Elsevier Science Publishers. pp. 1-21.
- ✂ *Webster's New World Dictionary of the American Lenguage*. The World Publishing Company 1957.
- ✂ A. R. **West**. *Solid State Chemistry and its Applicatons*. Wiley, London (1984).
- ✂ R. W. **Whatmore**. "An Introduction to Ferroelectric Ceramics and their Applicatons." *Fundamentals of Ceramic Engineering*. Editor: P. Vincenzini, 1991 Elsevier Science Publishers.

Apéndice I

Tarjetas PDF (Powder Diffraction File) de:

$\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ (44-466) y $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ (41-464)

0466

Wavelength= 1.5406

Eu2NiO5

d(A) Int h k l d(A) Int h k l

1.5080 2 1 0 7
1.4870 2 0 3 5
1.4628 5 0 4 0
1.4208 3 2 1 5
1.3934 6 2 2 4
1.3551 2 1 4 1
1.3491 3 2 0 6
1.3104 7 1 1 8
1.3040 2 0 4 4
1.2823 4 2 3 3
1.2586 3 0 3 7
1.2254 2 2 2 6
1.2156 4 2 1 7
1.2111 1 1 0 9
1.2102 5 3 1 2
1.1739 5 1 4 5
1.1714 2 2 3 5
1.1628 2 0 4 6
1.1592 5 2 4 0
1.1568 1 3 2 1
1.1508 2 0 0 10
1.1190 3 0 5 3
1.1190 3 1 2 9
1.1095 2 3 0 5
1.1072 5 1 3 8
1.0978 4 1 5 2

5.77 1 0 0 2
5.23 1 0 1 1
3.812 10 1 0 1
3.211 34 0 1 3
3.186 5 1 1 0
2.928 31 0 2 0
2.880 10 0 0 4
2.788 100 1 1 2
2.698 1 1 0 3
2.274 15 1 2 1
2.142 7 0 1 5
2.135 1 1 1 4
2.051 16 0 2 4
1.984 7 1 2 3
1.9682 15 1 0 5
1.9173 5 0 0 6
1.8998 10 2 0 0
1.7382 5 0 3 3
1.6611 18 1 3 2
1.6430 3 1 1 6
1.6344 9 2 1 3
1.6328 18 1 2 5
1.6038 2 0 2 6
1.5930 9 2 2 0
1.5850 3 2 0 4
1.5816 5 0 1 7

Rad.: CuKα1 λ: 1.5406 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.
 Slit off: Int.: Diffract. 1/Icon.:
 Ref: Amador, J., Doctoral Thesis, Madrid, Spain, Private Communication, (1989)

Crystal: Orthorhombic S.G.: Immm (71)
 a: 3.7995(5) b: 5.8489(7) c: 11.500(1) A: 0.6495 C: 1.9658
 β: γ: Z: 2 mp:

Ref: ibid.
 Dx: 7.535 Dm: SS/FOM: F30 = 45(.0177 . 38)

Color: Gray
 Solid state reaction between NiO, Ba O2 and Nd2 O3 in air at 1273, 1273, 1373, 1473 K for 12 hours each treatment, C.D.
 Cell: a=5.850, b=11.500, c=3.799, a/b=0.5087, c/b=0.3304.
 S.G.=Immm(71). Tungsten used as an internal stand. PSC: α1B.
 Wt: 579.95. Volume[CD]: 255.61.

d(A) Int h k l

1.0750 1 2 4 4
1.0708 3 0 2 10
1.0479 3 2 3 7
1.0446 4 3 3 2
1.0372 3 3 2 5
.9914 2 2 4 6
.9838 2 2 0 10
.9751 1 0 6 0
.96 2 2 5 3
.95 1 0 5 7
.9499 2 4 0 0
.9413 1 1 6 1
.9379 3 3 1 8
.9351 1 1 4 9
9324 8 2 2 10
9234 1 0 6 4
.9177 3 1 1 12
.9107 2 4 1 3
.90 2 0 4 10
.9036 2 4 2 0
.88 4 3 4 5
.8828 3 1 5 8
.8738 4 1 6 5
.8683 1 4 1 5
.8675 4 2 6 0
.8618 3 4 2 4
.8597 1 3 2 9
.8544 4 3 3 8
.8519 3 2 5 7
.85 4 3 5 2
.8389 5 1 3 12
.8305 3 4 3 3
.8305 3 2 6 4
.8169 2 4 2 6
.8163 6 2 4 10
.8081 6 1 7 2

BaNd ₂ NiO ₅		Wavelength= 1.5406									
		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Barium Neodymium Nickel Oxide		5.84	2	0	0	2	1.5265	2	1	0	7
		5.29	2	0	1	1	1.5074	2	0	3	5
		3.64	8	1	0	1	1.4825	6	0	4	0
		3.251	35	0	1	3	1.4553	3	2	1	5
		3.222	6	1	1	0	1.4077	6	2	2	4
Rad.: CuK α λ : 1.5406 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		2.987	31	0	2	0	1.3728	1	1	4	1
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:		2.915	11	0	0	4	1.3634	2	2	0	6
Ref: Amador, J., Doctoral Thesis, Madrid, Spain, Private Communication. (1989)		2.817	100	1	1	2	1.3267	6	1	1	8
		2.730	1	1	0	3	1.3220	2	0	4	4
		2.294	14	1	2	1	1.2961	4	2	3	3
Sys.: Orthorhombic S.G.: Immm (71)		2.170	8	0	1	5	1.2735	2	0	3	7
a: 3.8281(5) b: 5.2300(9) c: 11.6511(4) A: 0.6455 C: 1.9848		2.159	1	1	1	4	1.2385	2	2	2	6
α : β : γ : Z: 2 mp:		2.078	16	0	2	4	1.2288	4	2	1	7
Ref: ibid.		2.0075	7	1	2	3	1.2284	1	1	0	9
		1.9918	16	1	0	5	1.2201	4	3	1	2
		1.9427	3	0	0	6	1.1889	5	1	4	5
		1.9148	11	2	0	0	1.1843	2	2	3	5
		1.7616	6	0	3	3	1.1784	1	0	4	6
		1.6814	17	1	3	2	1.1720	3	2	4	0
Dx: 7.088 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 43(.0178, 39)		1.6623	2	1	1	6	1.1664	1	3	2	1
Color: Black		1.6522	15	1	2	5	1.1653	2	0	0	10
Solid state reaction between NiO, Ba O ₂ and Nd ₂ O ₃ in air at 1173, 1273, 1473 K for 12 hours each treatment, C.D.		1.6493	16	2	1	3	1.1343	2	0	5	3
Cell: a=5.930, b=11.651, c=3.828, a/b=0.5090, c/b=0.3286.		1.6245	2	0	2	8	1.1335	1	1	2	9
S.G.=Immm(71). Tungsten used as an internal stand. PSC: 0118.		1.6086	10	2	2	0	1.1211	4	1	3	8
Mwt: 564.51. Volume[CD]: 264.49.		1.6029	5	0	1	7	1.1121	4	1	5	2
		1.5999	4	2	0	4	1.0873	2	2	4	4

d(A)	Int	h	k	l
1.0843	4	0	2	10
1.0834	1	1	4	7
1.0600	3	2	3	7
1.0545	3	3	3	2
1.0472	3	3	2	5
1.0036	2	2	4	6
.9953	2	2	0	10
.9883	1	0	6	0
.8756	2	2	5	3
.9658	1	0	5	7
.9572	2	4	0	0
.9475	3	3	1	8
.94	1	1	4	9
.9435	5	2	2	10
.9345	2	0	6	4
.9295	4	1	1	12
.9183	2	4	1	3
.91	2	0	4	10
.9109	2	4	2	0
.8942	3	1	5	6
.8933	4	3	4	5
.8853	4	1	6	5
.8784	2	2	6	0
.8759	2	4	1	5
.8694	3	4	2	4
.86	1	3	2	9
.8634	4	3	3	8
.8623	3	2	5	7
.8498	5	1	3	12
.84	3	4	3	3
.8409	3	2	6	4
.8363	1	3	4	7
.8322	1	0	0	14
.8277	1	0	7	3
.8264	6	2	4	10
.8247	1	4	2	6
.8216	4	4	1	7
.8189	6	1	7	2
.8041	5	4	4	0

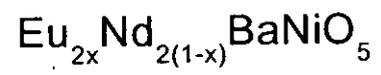
Apéndice II

Difractogramas representativos de las soluciones sólidas:

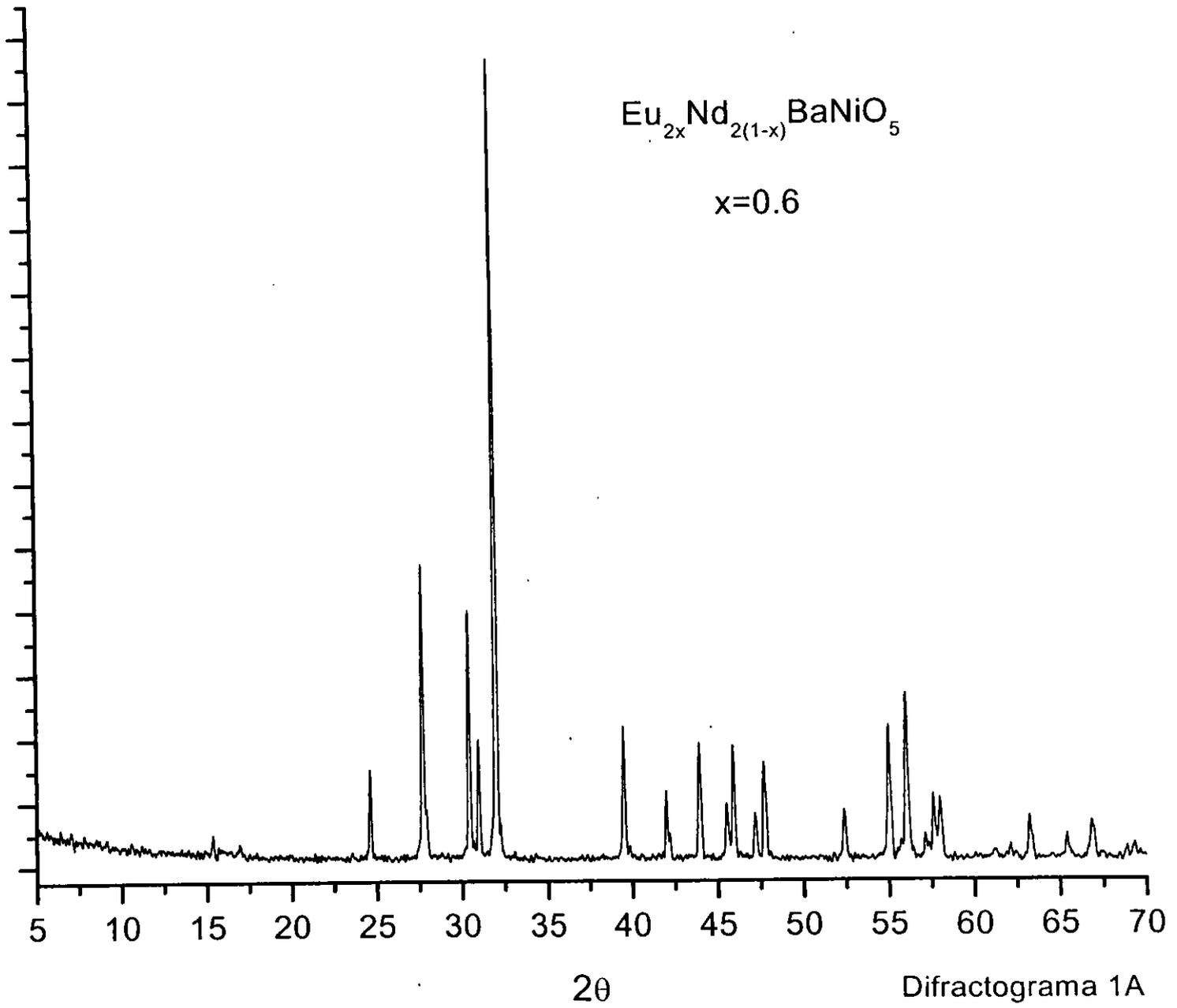
Difractograma 1A $\text{Eu}_{2x} \text{Nd}_{2(1-x)} \text{BaNiO}_5$ ($X = 0.60$)

Difractograma 3A $\text{Eu}_2 \text{BaNi}_y \text{Zn}_{1-y} \text{O}_5$ ($Y = 0.70$)

Difractograma 5A $\text{Eu}_2 \text{BaNi}_y \text{Zn}_{1-y} \text{O}_5$ ($Y = 0.35$)



$x=0.6$



Diffractograma 1A

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 31-Jan-2001 12:50:10

Dump of file: C:\USERDATA\M-23BX40.DIF (31-Jan-2001 12:46:32)

Sample name : M-23BX40 (15-Sep-1998 17:47:16)

D5MEAS - Program:M-SAL.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1
Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 70.100
Step size : 0.010 Time/step : 0.3
Peak width: 0.100 Threshold : 0.7

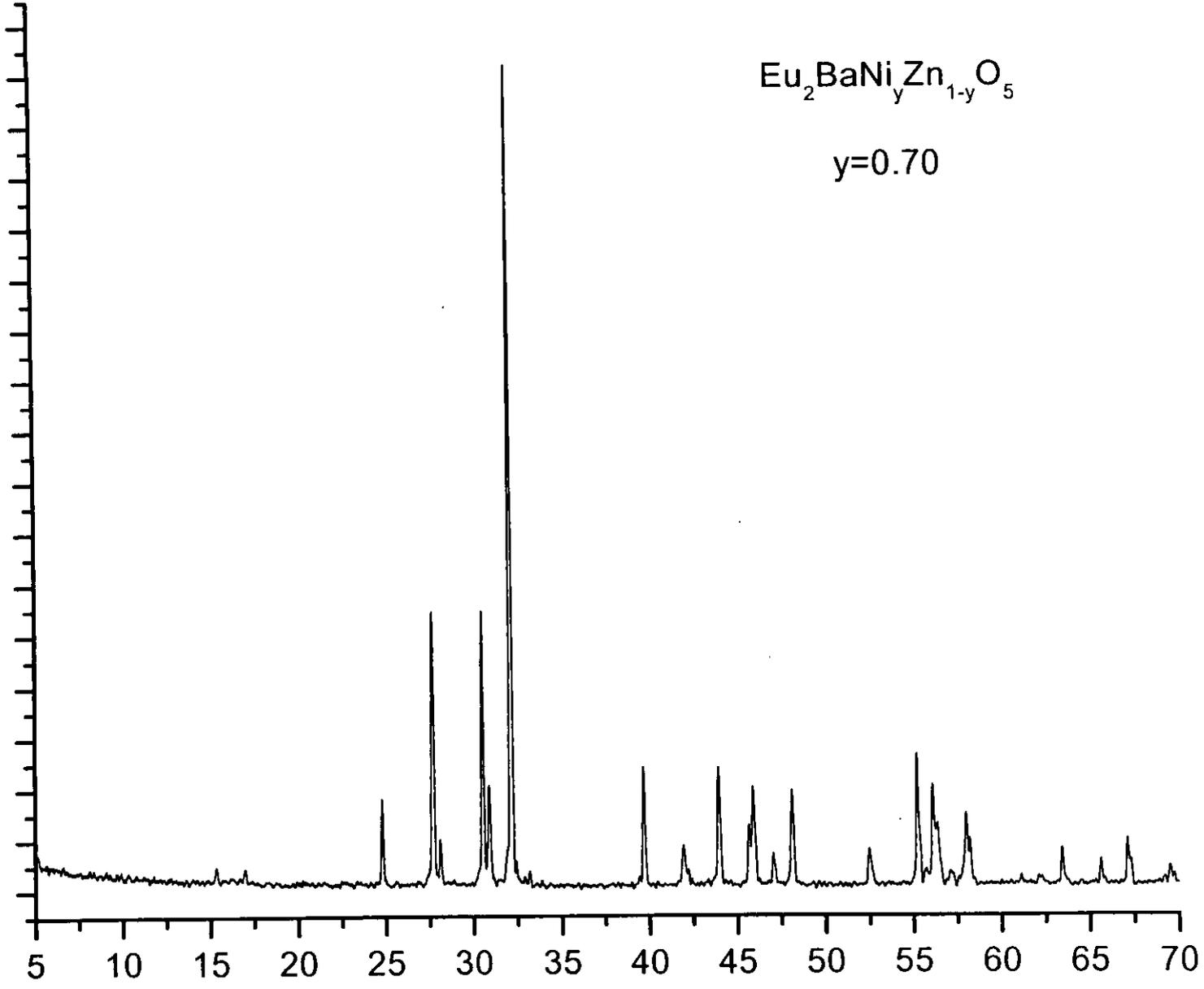
-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	2.100	42.0345	1658.21	100.00
2	2.340	37.7238	584.43	35.24
3	5.909	14.9439	43.12	2.60
4	7.305	12.0918	37.80	2.28
5	14.467	6.1177	23.77	1.43
6	15.362	5.7632	35.31	2.13
7	15.685	5.6453	24.45	1.47
8	19.861	4.4666	18.64	1.12
9	21.361	4.1562	18.04	1.09
10	21.595	4.1116	14.53	0.88
11	24.628	3.6118	111.48	6.72
12	25.442	3.4981	14.24	0.86
13	26.752	3.3297	18.34	1.11
14	27.704	3.2173	341.53	20.60
15	29.147	3.0612	16.07	0.97
16	29.405	3.0350	15.33	0.92
17	30.430	2.9351	298.87	18.02
18	30.984	2.8838	145.61	8.78
19	32.011	2.7936	906.52	54.67
20	32.248	2.7736	55.06	3.32
21	34.002	2.6344	11.70	0.71
22	37.641	2.3877	13.39	0.81
23	39.530	2.2778	153.34	9.25
24	42.008	2.1490	80.55	4.86
25	42.183	2.1405	38.03	2.29
26	43.956	2.0582	137.41	8.29
27	44.080	2.0527	72.48	4.37
28	45.544	1.9900	71.54	4.31
29	45.932	1.9742	139.41	8.41
30	47.177	1.9249	56.75	3.42
31	47.709	1.9047	125.31	7.56
32	47.825	1.9003	85.84	5.18
33	49.236	1.8491	9.67	0.58
34	52.404	1.7445	61.96	3.74
35	52.977	1.7270	11.51	0.69
36	53.147	1.7219	12.12	0.73
37	55.026	1.6674	161.25	9.72
38	55.153	1.6639	89.25	5.38
39	55.970	1.6415	100.79	6.08
40	56.056	1.6392	201.91	12.18
41	57.638	1.5979	79.92	4.82
42	58.847	1.5680	12.14	0.73

43	62.077	1.4939	23.35	1.41
44	63.232	1.4694	57.13	3.45
45	65.403	1.4258	32.54	1.96
46	66.444	1.4059	12.70	0.77
47	66.592	1.4032	17.62	1.06
48	66.848	1.3984	49.92	3.01

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	2.100	42.0345	1658.21	100.00
19	32.011	2.7936	906.52	54.67
2	2.340	37.7238	584.43	35.24
14	27.704	3.2173	341.53	20.60
17	30.430	2.9351	298.87	18.02
40	56.056	1.6392	201.91	12.18
37	55.026	1.6674	161.25	9.72
23	39.530	2.2778	153.34	9.25
18	30.984	2.8838	145.61	8.78
29	45.932	1.9742	139.41	8.41
26	43.956	2.0582	137.41	8.29
31	47.709	1.9047	125.31	7.56
11	24.628	3.6118	111.48	6.72
39	55.970	1.6415	100.79	6.08
38	55.153	1.6639	89.25	5.38
32	47.825	1.9003	85.84	5.18
24	42.008	2.1490	80.55	4.86
41	57.638	1.5979	79.92	4.82
27	44.080	2.0527	72.48	4.37
28	45.544	1.9900	71.54	4.31
34	52.404	1.7445	61.96	3.74
44	63.232	1.4694	57.13	3.45
30	47.177	1.9249	56.75	3.42
20	32.248	2.7736	55.06	3.32
48	66.848	1.3984	49.92	3.01
3	5.909	14.9439	43.12	2.60
25	42.183	2.1405	38.03	2.29
4	7.305	12.0918	37.80	2.28
6	15.362	5.7632	35.31	2.13
45	65.403	1.4258	32.54	1.96
7	15.685	5.6453	24.45	1.47
5	14.467	6.1177	23.77	1.43
43	62.077	1.4939	23.35	1.41
8	19.861	4.4666	18.64	1.12
13	26.752	3.3297	18.34	1.11
9	21.361	4.1562	18.04	1.09
47	66.592	1.4032	17.62	1.06
15	29.147	3.0612	16.07	0.97
16	29.405	3.0350	15.33	0.92
10	21.595	4.1116	14.53	0.88
12	25.442	3.4981	14.24	0.86
22	37.641	2.3877	13.39	0.81
46	66.444	1.4059	12.70	0.77
42	58.847	1.5680	12.14	0.73
36	53.147	1.7219	12.12	0.73
21	34.002	2.6344	11.70	0.71
35	52.977	1.7270	11.51	0.69
33	49.236	1.8491	9.67	0.58



$y=0.70$



2θ

Diffractograma 3A

DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 31-Jan-2001 13:25:04

Dump of file: C:\USERDATA\M-26Y70B.DIF (31-Jan-2001 13:24:34)

Sample name : M-26Y70B (13-Nov-1998 18:54:36)

D5MEAS - Program:M-SAL.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1

Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 70.100

Step size : 0.010 Time/step : 0.3

Peak width: 0.100 Threshold : 0.7

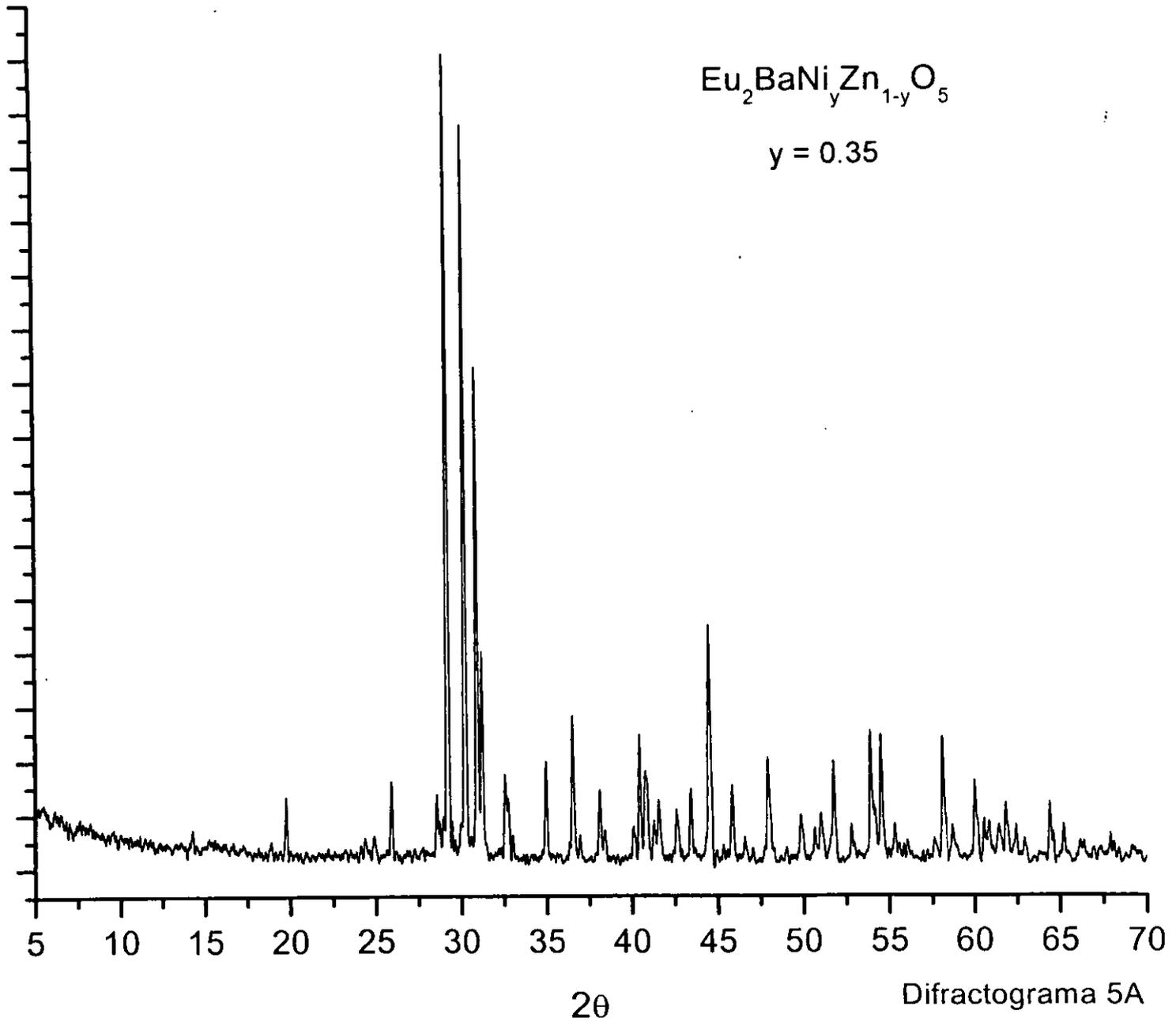
-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	2.300	38.3798	757.06	65.17
2	4.840	18.2435	56.56	4.87
3	15.353	5.7663	36.17	3.11
4	24.804	3.5865	134.23	11.55
5	27.701	3.2177	397.36	34.21
6	28.103	3.1726	76.22	6.56
7	30.534	2.9253	402.74	34.67
8	30.906	2.8909	151.17	13.01
9	32.156	2.7813	1161.70	100.00
10	33.183	2.6975	28.76	2.48
11	38.999	2.3076	12.65	1.09
12	39.697	2.2686	169.87	14.62
13	41.939	2.1524	62.77	5.40
14	42.217	2.1389	30.71	2.64
15	43.959	2.0580	170.21	14.65
16	45.674	1.9847	90.73	7.81
17	45.926	1.9744	145.69	12.54
18	47.043	1.9301	50.85	4.38
19	48.126	1.8891	135.68	11.68
20	52.467	1.7426	56.31	4.85
21	55.224	1.6619	189.71	16.33
22	55.349	1.6585	96.93	8.34
23	56.110	1.6378	143.87	12.38
24	56.375	1.6307	97.15	8.36
25	58.017	1.5884	109.23	9.40
26	58.202	1.5838	77.08	6.63
27	63.441	1.4650	58.15	5.01
28	65.636	1.4212	41.11	3.54
29	67.141	1.3930	69.53	5.99
30	67.319	1.3898	45.54	3.92
31	69.527	1.3509	33.62	2.89
32	69.733	1.3474	24.23	2.09

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
9	32.156	2.7813	1161.70	100.00
1	2.300	38.3798	757.06	65.17
7	30.534	2.9253	402.74	34.67
5	27.701	3.2177	397.36	34.21
21	55.224	1.6619	189.71	16.33
15	43.959	2.0580	170.21	14.65
12	39.697	2.2686	169.87	14.62
8	30.906	2.8909	151.17	13.01

17	45.926	1.9744	145.69	12.54
23	56.110	1.6378	143.87	12.38
19	48.126	1.8891	135.68	11.68
4	24.804	3.5865	134.23	11.55
25	58.017	1.5884	109.23	9.40
24	56.375	1.6307	97.15	8.36
22	55.349	1.6585	96.93	8.34
16	45.674	1.9847	90.73	7.81
26	58.202	1.5838	77.08	6.63
6	28.103	3.1726	76.22	6.56
29	67.141	1.3930	69.53	5.99
13	41.939	2.1524	62.77	5.40
27	63.441	1.4650	58.15	5.01
2	4.840	18.2435	56.56	4.87
20	52.467	1.7426	56.31	4.85
18	47.043	1.9301	50.85	4.38
30	67.319	1.3898	45.54	3.92
28	65.636	1.4212	41.11	3.54
3	15.353	5.7663	36.17	3.11
31	69.527	1.3509	33.62	2.89
14	42.217	2.1389	30.71	2.64
10	33.183	2.6975	28.76	2.48
32	69.733	1.3474	24.23	2.09
11	38.999	2.3076	12.65	1.09



$y = 0.35$



DIFFRAC / AT -- PRINTDIF V1.0 *** 31-Jan-2001 13:30:44

Dump of file: C:\USERDATA\M-35BY35.DIF (31-Jan-2001 13:30:16)

Sample name : M-35BY35 (24-Feb-1999 16:55:02)

D5MEAS - Program:M-SAL.DQL

Wavelength 1: 1.54056

Wavelength 2: 1.54439

Range # 1

Raw data measured from 2 theta = 2.000 to 70.100

Step size : 0.010 Time/step : 0.3

Peak width: 0.100 Threshold : 0.7

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	2.290	38.5474	782.61	100.00
2	19.746	4.4924	45.01	5.75
3	24.370	3.6495	21.99	2.81
4	25.904	3.4367	51.35	6.56
5	28.544	3.1246	38.06	4.86
6	29.221	3.0536	518.61	66.27
7	30.231	2.9539	431.74	55.17
8	30.946	2.8873	267.67	34.20
9	31.221	2.8625	135.93	17.37
10	32.575	2.7465	57.69	7.37
11	32.749	2.7323	42.87	5.48
12	34.930	2.5666	60.29	7.70
13	36.564	2.4555	87.66	11.20
14	38.107	2.3596	51.58	6.59
15	40.098	2.2469	32.78	4.19
16	40.465	2.2273	81.68	10.44
17	40.725	2.2137	57.36	7.33
18	40.904	2.2044	54.24	6.93
19	41.325	2.1829	33.00	4.22
20	41.575	2.1704	44.98	5.75
21	42.583	2.1213	41.92	5.36
22	43.398	2.0834	56.37	7.20
23	44.507	2.0340	159.64	20.40
24	45.829	1.9783	61.73	7.89
25	46.559	1.9490	21.08	2.69
26	47.370	1.9175	12.92	1.65
27	47.934	1.8963	75.96	9.71
28	49.836	1.8282	37.02	4.73
29	51.746	1.7652	60.03	7.67
30	52.792	1.7326	36.03	4.60
31	53.942	1.6984	73.44	9.38
32	54.555	1.6807	68.75	8.78
33	54.658	1.6778	53.48	6.83
34	55.287	1.6602	27.46	3.51
35	56.086	1.6384	20.49	2.62
36	58.140	1.5853	75.70	9.67
37	58.285	1.5817	44.97	5.75
38	60.015	1.5402	59.94	7.66
39	60.533	1.5283	30.12	3.85
40	60.844	1.5212	39.27	5.02
41	61.340	1.5101	26.37	3.37

42	61.816	1.4996	40.22	5.14
43	62.880	1.4768	18.15	2.32
44	63.136	1.4714	14.53	1.86
45	64.424	1.4450	40.42	5.17
46	65.180	1.4301	23.57	3.01
47	66.165	1.4112	22.43	2.87
48	67.028	1.3951	14.61	1.87

-N-	2 theta	---d---	---Cps---	---%---
1	2.290	38.5474	782.61	100.00
6	29.221	3.0536	518.61	66.27
7	30.231	2.9539	431.74	55.17
8	30.946	2.8873	267.67	34.20
23	44.507	2.0340	159.64	20.40
9	31.221	2.8625	135.93	17.37
13	36.564	2.4555	87.66	11.20
16	40.465	2.2273	81.68	10.44
27	47.934	1.8963	75.96	9.71
36	58.140	1.5853	75.70	9.67
31	53.942	1.6984	73.44	9.38
32	54.555	1.6807	68.75	8.78
24	45.829	1.9783	61.73	7.89
12	34.930	2.5666	60.29	7.70
29	51.746	1.7652	60.03	7.67
38	60.015	1.5402	59.94	7.66
10	32.575	2.7465	57.69	7.37
17	40.725	2.2137	57.36	7.33
22	43.398	2.0834	56.37	7.20
18	40.904	2.2044	54.24	6.93
33	54.658	1.6778	53.48	6.83
14	38.107	2.3596	51.58	6.59
4	25.904	3.4367	51.35	6.56
2	19.746	4.4924	45.01	5.75
20	41.575	2.1704	44.98	5.75
37	58.285	1.5817	44.97	5.75
11	32.749	2.7323	42.87	5.48
21	42.583	2.1213	41.92	5.36
45	64.424	1.4450	40.42	5.17
42	61.816	1.4996	40.22	5.14
40	60.844	1.5212	39.27	5.02
5	28.544	3.1246	38.06	4.86
28	49.836	1.8282	37.02	4.73
30	52.792	1.7326	36.03	4.60
19	41.325	2.1829	33.00	4.22
15	40.098	2.2469	32.78	4.19
39	60.533	1.5283	30.12	3.85
34	55.287	1.6602	27.46	3.51
41	61.340	1.5101	26.37	3.37
46	65.180	1.4301	23.57	3.01
47	66.165	1.4112	22.43	2.87
3	24.370	3.6495	21.99	2.81
25	46.559	1.9490	21.08	2.69
35	56.086	1.6384	20.49	2.62
43	62.880	1.4768	18.15	2.32
48	67.028	1.3951	14.61	1.87
44	63.136	1.4714	14.53	1.86
26	47.370	1.9175	12.92	1.65

Apéndice III

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF THE SOLID SOLUTIONS
FORMED IN THE SYSTEMS

$\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ AND $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

M. E. Villafuerte-Castrejón y S. Medrano-Mejía.

BRITISH CERAMIC PROCEEDINGS NO. 60

**The Sixth
Conference and Exhibition
of the
European Ceramic
Society**

20–24 June 1999
Brighton Conference Centre, UK

**Abstracts
Volume 2**



SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF THE SOLID SOLUTIONS FORMED IN THE SYSTEMS $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ AND $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$

M. E. Villafuerte-Castrejón, S. Medrano-Mejía, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
Apartado Postal 70-360, Cd. Universitaria, México D.F. 04510, México.

Mixed oxides of rare earth elements and transition metals have been studied because of interest in their structure and properties, mainly due to the discovery of the superconducting family of copper-oxide compounds that also contain rare earth cations. For that reason earlier work with similar oxides was reanalysed [Saez-Puche (1)].

In this work a detailed study of the binary systems $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ and $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ is reported. These oxides are not high-temperature superconductors, but they are interesting from a structural point of view and a crystallochemistry study will allow access to questions about superconductivity or perhaps other properties [Lavati et al (2), Saez-Puche et al (3)].

Two new solid solutions series with formulae $\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$ and $\text{Eu}_2\text{BaNi}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}_5$ were synthesised by solid state reaction [Müller-Buschbaum et al (4), Schiffler et al (5), Hernández Pérez et al (6)] starting from stoichiometric mixtures of high-purity materials; Eu_2O_3 (99.99%, Aldrich), Nd_2O_3 (99.99%, Aldrich), NiO (99.99%, Aldrich) BaCO_3 (99.98%, Aldrich) and ZnO (99.99%, Aldrich). Appropriate quantities of the starting reagents with total weight of 5g were mixed with acetone for at least 10 min (in agate mortar and pestle). The powders were heated in air, using platinum crucibles at 700°C for a few hours to expel CO_2 , finally they were heated at 1050°C for a period of 2 days and at 1200°C for 6 to 12 days.

The solid solutions were characterised by X-ray powder diffraction technique with a Siemens D5000 diffractometer with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation and $\lambda = 1.5406\text{Å}$ and density measurement, was performed using specific gravity bottles with CCl_4 as displacement liquid.

A continuous solid solution with formula $\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$ was obtained in the binary system $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$. Fig 1 shows the powder diffraction pattern of selected specimens of the solid solution. In this figure, a significant shift in the positions of the peaks to lower d-spacings could be appreciated. Cell parameters of the solid solutions specimens vary linearly with composition, within experimental error and decrease with increasing x, according with Vegard's law.

In the system $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ when Ni^{2+} is incorporated in $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$, the solid solution formula is $\text{Eu}_2\text{BaNi}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}_5$ with $0 < y \leq 0.35$. Cell parameters vary linearly with compositions, cell volume decrease with increasing y. Meanwhile when Zn^{2+} is incorporated in $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ lattice the solubility limited is $0.7 \leq y < 1$. For specimens prepared with compositions with $0.35 < y < 0.7$, a mixture of $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ and $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ was obtained. Cell parameters characterisation of this solid solutions was not carried out because crystal structure determination of $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ is under study and it is not reported. The experimental (D_m) and calculated (D_x) density values match well thus, confirming the essential correctness of the

proposed solid solutions mechanism in which the total number of cations was constrained to remain constant.

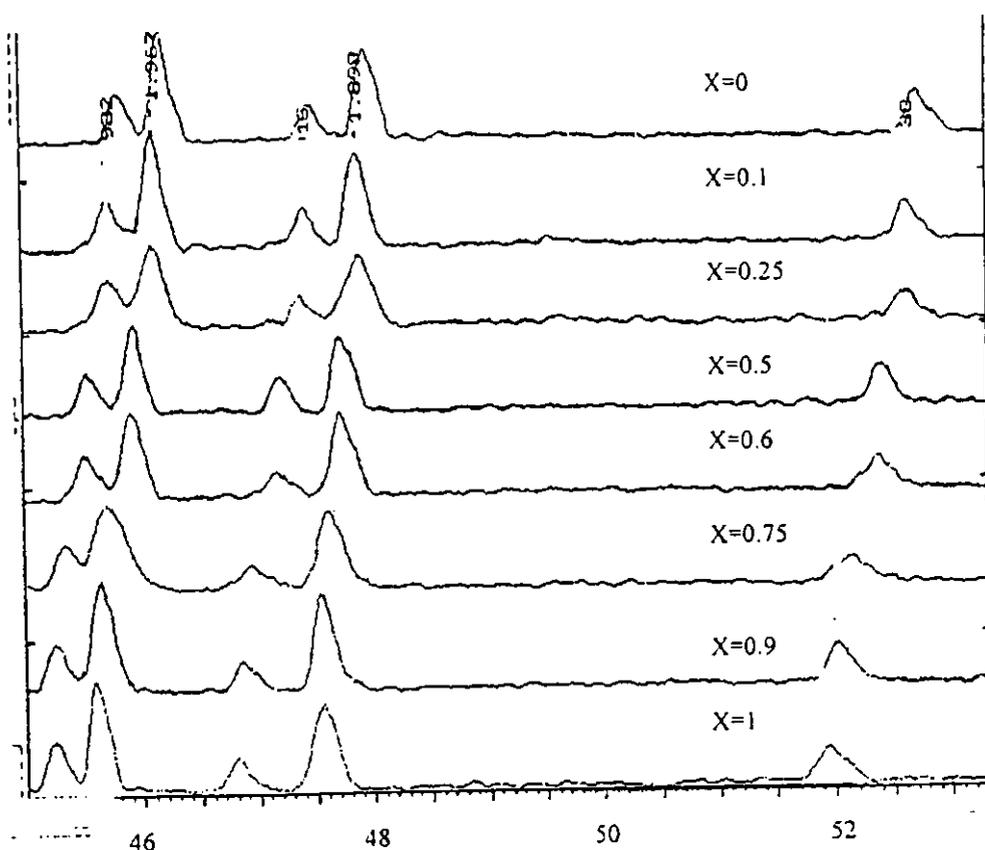


Fig. 1 X-ray powder pattern of a selected specimens of the selected solid solution $\text{Eu}_{2x}\text{Nd}_{2(1-x)}\text{BaNiO}_5$ as a function of x in a 45-53, 2θ range.

Acknowledgement

We thank the financial support for this work extended by University of Mexico (DGAPA) with the grant: PAPIIT No. IN106998 and CONACyT No27624U.

References

1. R. Saez-Puche, *J. Solid State Chem.* **93**, (1991), 461-468.
2. A. E. Lavat, E. J. Baran, R. Sáez-Puche, A. Salinas-Sánchez and M. J. Martín Llorente, *Vibrational Spectroscopy*, **3**, (1992), 291-298.
3. R. Saez-Puche and J. Hernández-Velasco, *Advanced Materials Research* **1-2**, (1994), 65.
4. H. K. Müller-Buschbaum and Ch. Lang, *J. of Less Common Metals*, **142**, (1988), L1-L3.
5. St. Schiffler and H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **532**, (1986), 10-16.
6. Hernández-Pérez, J.A. Chávez-Carvayar and M.E. Villafuerte-Castrejón Solid solutions and New Phase in the System $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ - $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ Proceedings of the 9th CIMTEC World Ceramics Congress and Forum on New Materials. Edited by P. Vincenzini. Florencia Italia, 1998.