

Estudio de los compuestos con estructura tipo perovskitas con fórmula RE_2BaMO_5

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

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

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

Descriptor: Soluciones sólidas; perovskitas; caracterización por difracción de rayos X

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

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

PACS: 81.20.L

1. Introducción

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

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

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

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

2. Experimental

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

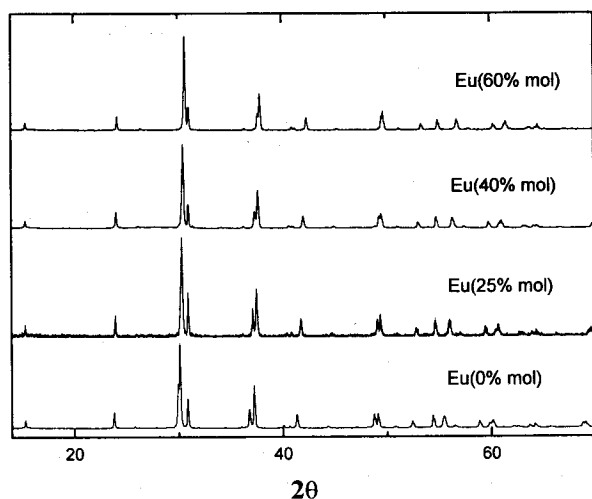


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos X de la serie de soluciones sólidas de La₂BaZnO₅ con Eu³⁺.

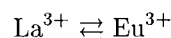
tieron a un tratamiento térmico inicial a 700°C durante 4 horas para eliminar CO₂, a continuación se calentaron a 1050°C durante 7 días con moliendas a intervalos de 24 ó 48 horas para homogeneizar los compuestos. Al completarse la reacción se caracterizó cada una de las fases por difracción de rayos X por el método de polvos utilizando un Difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu K_{α1} y λ = 1.5406 Å con un monocromador secundario de grafito.

3. Resultados

En el sistema binario La₂BaZnO₅-Eu₂BaZnO₅ se sintetizó una serie de soluciones sólidas en la que se incorporó Eu₂O₃ a la red de La₂BaZnO₅ hasta en un 60% en mol, Fig. 1. Así mismo se encontró que el compuesto Eu₂BaZnO₅ forma una solución sólida con La³⁺ en la que existe un límite inferior de solubilidad, ya que admite en la red hasta un 10% en mol de La₂O₃.

La variación de los parámetros de la celda con la composición en la solución sólida de La₂BaZnO₅ con Eu₂O₃ se muestran en las Figs. 2 y 3.

Los parámetros de la celda decrecen linealmente al aumentar la concentración de Eu³⁺ en la red. Esto se debe a que el radio iónico del Eu³⁺ es menor que el del ion La³⁺. El cambio lineal de los parámetros en esta solución sólida indica que se cumple la ley de Vegard [4] y generalmente esto muestra que la solución sólida se forma por un mecanismo de sustitución simple. De ahí se infiere el siguiente mecanismo:



con fórmula La_{2-x}Eu_xBaZnO₅.

Los parámetros de la celda del compuesto Eu₂BaZnO₅ no han sido determinados por lo que la caracterización de esta solución sólida, será tratada posteriormente.

Agradecimientos

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

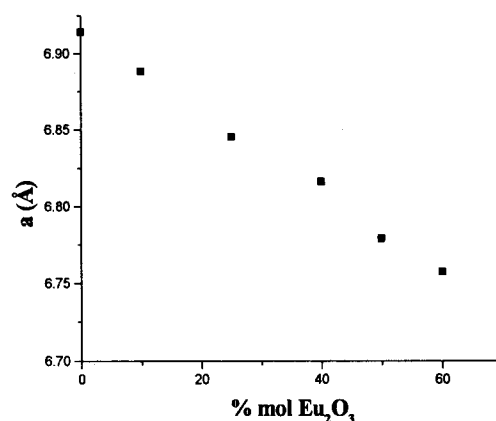


FIGURA 2. Variación del parámetro a de las soluciones sólidas de La_{2-x}Eu_xBaZnO₅ en función del % en mol de Eu₂O₃.

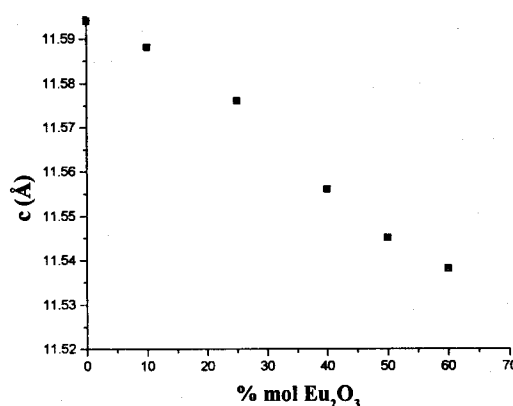


FIGURA 3. Variación del parámetro c de las soluciones sólidas de La_{2-x}Eu_xBaZnO₅ en función del % en mol de Eu₂O₃.

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

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