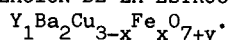


SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA



P. del Angel, O. Guzmán, A. Montoya y J.M. Domínguez.

Subd. Gral. de Investigación Científica Aplicada, IMP.  
Eje Central L. Cárdenas # 152, 07730 México, D.F.

Se sintetizó una serie de perovskitas con fórmula general  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ , con el fin de determinar los cambios que sufre la estructura por la substitución parcial catiónica del cobre. La caracterización de estos sólidos se llevó a cabo con técnicas de microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-X (teóricos y experimentales), con los cuales se determinó la simetría cristalina y las fases presentes en cada una de las síntesis realizadas. Por medio de imágenes de alta resolución, se encontró que estos sólidos presentan defectos estructurales.

INTRODUCCION

La estructura de la fase  $Y_1Ba_2Cu_{3-7y}O_{7+y}$  (fase 123) ha sido ampliamente estudiada por difracción de rayos-X, difracción de neutrones y difracción de electrones. Los cristales de esta fase, contienen una celda unitaria de simetría ortorómbica cuando  $7-y$  es 6.8; pero cuando  $7-y$  es 6.8, el contenido de oxígeno disminuye y la simetría de la celda unitaria cambia a una simetría tetragonal. La fase tetragonal es un semiconductor, que ocupa parcialmente sitios de oxígeno tanto en el eje a como en el b (es una estructura sin canales).

En la fase 123 con simetría ortorómbica, existen dos tipos de cobre: el primero de ellos (Cu2), se encuentra coordinado con 5 oxígenos (Fig.1) en tanto que el segundo (Cu1), se encuentra coordinado con 4 oxígenos (dos O1 y dos O4), formando cuadrados paralelos al plano b y c, los que a su vez forman canales paralelos al eje b. El arreglo de los aniones O1 es el responsable de la simetría ortorómbica de la fase 123.

Se han reportado numerosas substituciones parciales en la posición del Cu, con el fin de estudiar los cambios que sufren las propiedades físicas y químicas de la fase 123, así como observar los efectos que se introducen en la distribución de los dos tipos de Cu y en la estequiometría del oxígeno.

En el presente trabajo, se realizó la síntesis de una serie de muestras con composición nominal de  $Y_1Ba_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ , donde  $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2$  y  $0.5$ . El método de preparación de los sólidos resultantes es similar al usado en la obtención de la fase 123, reportada en la literatura científica: inicialmente se mezclan los óxidos  $Y_2O_3, BaCO_3, CuO$  y  $Fe_2O_3$ ; se da un primer tratamiento de

900° C durante 8 hrs., posteriormente se empastillan y se someten a un segundo tratamiento de 950° C durante 10 hrs. Los tratamientos térmicos se efectúan en presencia de un flujo constante de oxígeno.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Los patrones de difracción de rayos-X de cada una de las muestras, se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500, equipado con tubo de ánodo de Cu y un monocromador que garantiza la monocromatización a  $K = 1.54 \text{ \AA}$ . Los patrones de difracción de rayos-X teóricos, fueron calculados mediante el programa LAZY-PULVERIX. Este programa acepta datos de las posiciones atómicas en coordenadas cartesianas, tomados de la literatura científica, donde se reporta el estudio por difracción de rayos-X de un monocristal.

En la Fig. 2 se presentan los patrones de difracción de rayos-X teóricos, calculados para dos sistemas. El primero de ellos corresponde a la fase  $Y_1Ba_2Cu_{2.7}Fe_{0.3}O_{7.13}$  de simetría tetragonal y grupo espacial  $P4/mmm$ , el segundo corresponde a la fase 123 de simetría ortorómbica y grupo espacial  $Pmmm$ , en ella se aprecia la gran similitud que existe entre ambos patrones de difracción, observándose que existen reflexiones muy cercanas entre si, las cuales no pueden ser resueltas completamente. Sin embargo, la reflexión (020) aparece únicamente en el sistema ortorómbico y a parte de resolverse perfectamente en el patrón de difracción teórico, puede ser utilizada como criterio para diferenciar entre las fases ortorómbica y tetragonal.

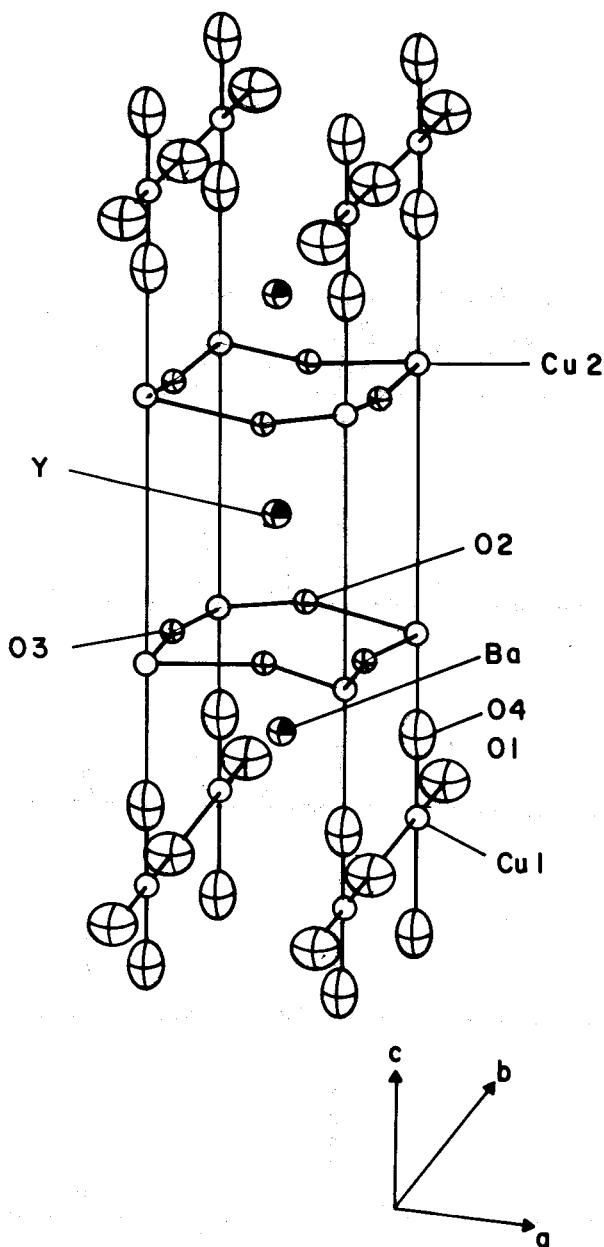


Fig. 1 Estructura de la fase  $Y_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-y}$ , conocido comúnmente como la fase 123.

Los patrones de difracción de rayos-X experimentales, asociados a las muestras estudiadas, se presentan en la Fig. 3. En ella se observan los difractogramas de las perovskitas generadas variando la concentración del Fe en la estequiometría  $Y_{1-x}Ba_xCu_3Fe_xO_{7-y}$ , donde  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20$  y  $0.50$ , las cuales están etiquetadas de A a F, respectivamente. En el difractograma A, se aprecian claramente las reflexiones (020) y (200), entre ellas se encuentra la reflexión (006) de menor intensidad y que por suposición no se logra resolver; este

difractograma, es similar al correspondiente de la fase YBACUO de la Fig. 2. De los patrones de difracción de rayos-X se observa, que a medida que se incrementa el contenido de Fe en la estructura, la reflexión (200) crece en intensidad y la (020) disminuye, es decir, la estructura de cada una de las preparaciones se va desplazando hacia la estructura tetragonal a medida que el contenido de Fe en la muestra crece. Así, en las muestras B a la E coexisten las estructuras tetragonal y ortorómbica, la proporción de una y otra depende del contenido de Fe. La muestra F presenta una estructura tetragonal, donde la reflexión (020) desaparece. Para esta muestra, parte del Fe se encuentra en exceso, formando el  $BaFeO_3$ .

Los patrones de difracción electrónica de área selecta se obtuvieron en un Microscopio JEOL 100CX. La Fig. 4 presenta un patrón de difracción electrónica para la composición con  $x = 0.01$ . El patrón corresponde a la fase 123 ortorómbica, con eje de zona  $[40\bar{1}]$  y grupo espacial  $Pmmm$ . Se observan puntos alargados, lo que sugiere la presencia de defectos en los planos atómicos.

La Fig. 5 es un patrón de difracción electrónica para la composición con  $x=0.10$ . El patrón, corresponde a la fase  $Y_{1-x}Ba_xCu_3Fe_xO_{7-y}$  de estructura tetragonal, con eje de zona  $[20\bar{1}]$  y grupo espacial  $P4/mmm$ . Estos dos ejemplos de caracterización por difracción electrónica, corresponden a dos muestras sintetizadas con baja y alta concentraciones de Fe; y con esto se demuestra, los cambios progresivos que sufren las estructuras de los cristales que conforman a las preparaciones resultantes.

Las imágenes de alta resolución se obtuvieron en un microscopio JEOL 200CX. La Fig. 6 es una imagen de alta resolución para la composición con  $x=0.01$ , se observan planos atómicos con defectos. Así, los puntos alargados que aparecen en los patrones de difracción electrónica, se deben a la presencia de estos defectos.

#### CONCLUSIONES

Tanto los resultados de rayos-X como los de difracción electrónica, indican que para bajas concentraciones de Fe, la fase presenta una estructura ortorómbica. Para altas concentraciones, la fase presenta una estructura tetragonal y, en las concentraciones intermedias, existen tanto la fase ortorómbica como la tetragonal.

Las imágenes de alta resolución demuestran la presencia de defectos en los planos atómicos, lo cual se manifiesta en las deformaciones que presentan los puntos de reflexión que conforman los patrones de difracción electrónica correspondientes.

Agradecemos la asistencia técnica de L. Ramírez Schoettlin y Gilberto Arciniega.

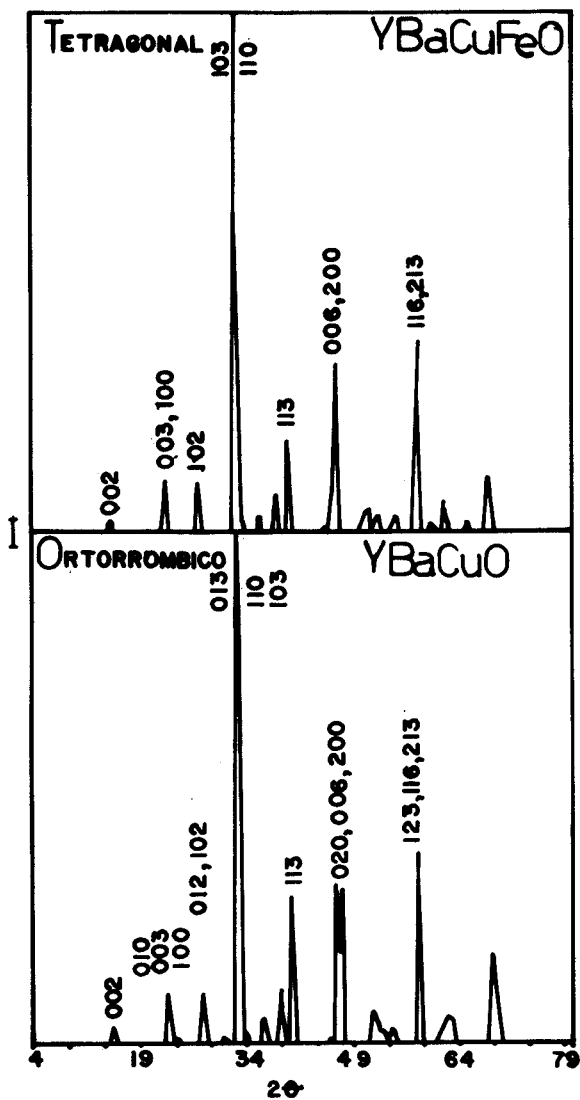


Fig. 2 Patrones de difracción de rayos-X Teóricos, correspondientes a las fases tetragonal y ortorómbico, respectivamente.

#### REFERENCIAS

- 1) J. D. Jorgensen, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (suplemento 26-3), 1987.
- 2) J.M. Tarascon et al. Phys. Rev. B26, 226, 1897.
- 3) P.K. Gallagher et al. Mater. Res. Bull. 22, 995, 1987.
- 4) A. Manthiran et al. J. Am. Chem. Soc. 109, 6667, 1987.
- 5) J.D. Jorgensen et al. Phys. Rev. 836, 3608, 1987.
- 6) J.M. Tarascon et al. Phys. Rev. B37, 7458, 1988.

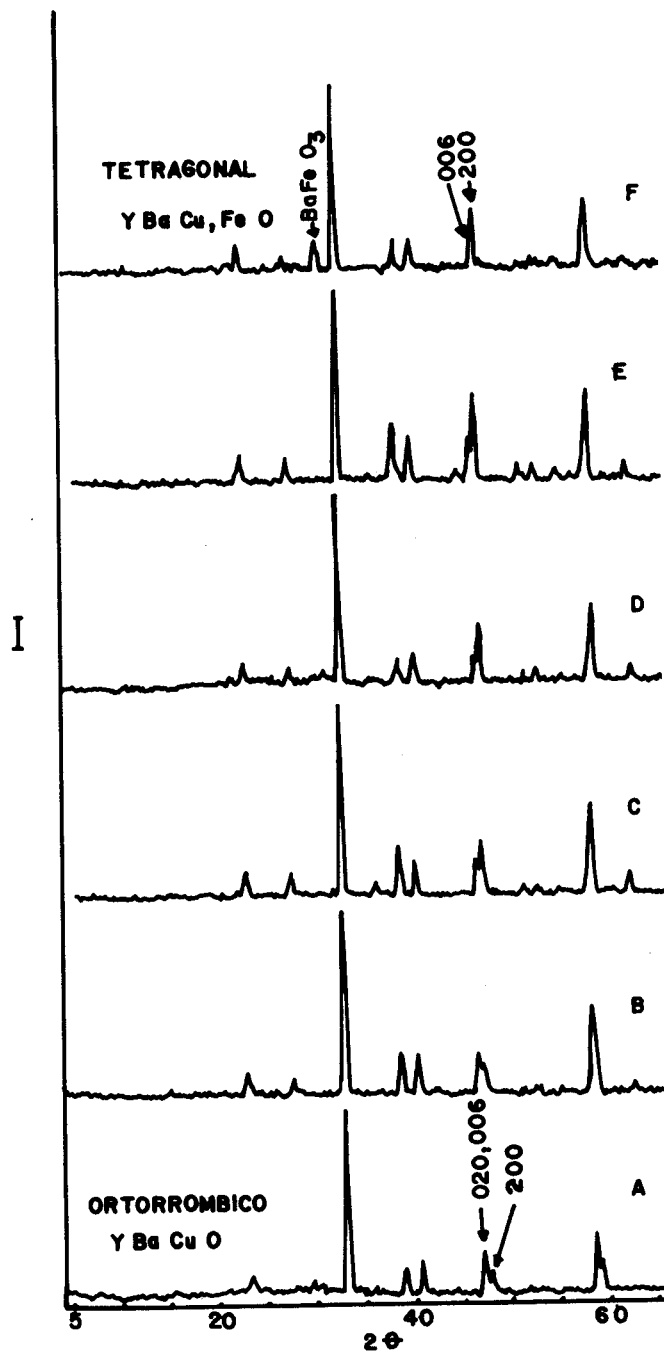


Fig. 3 Patrones de difracción de rayos-X experimentales, correspondientes a las concentraciones de Fe con  $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2$  y  $0.5$ , de acuerdo a los patrones etiquetados de A a F, respectivamente.

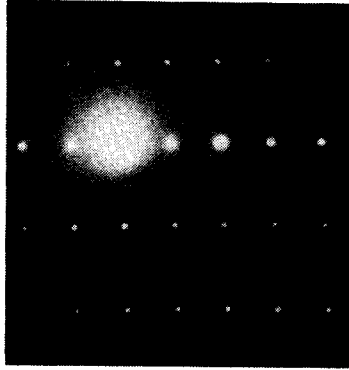


Fig. 4 Patrón de difracción electrónica de la fase 123 ortorómbico, con eje de zona  $[40\bar{1}]$ , correspondiente a la muestra con  $x = 0.01$  de Fe.



Fig. 5 Patrón de difracción electrónica de la fase dopada con Fe y concentración de  $x = 0.10$ . Presenta una estructura tetragonal, con eje de zona  $[20\bar{1}]$ .

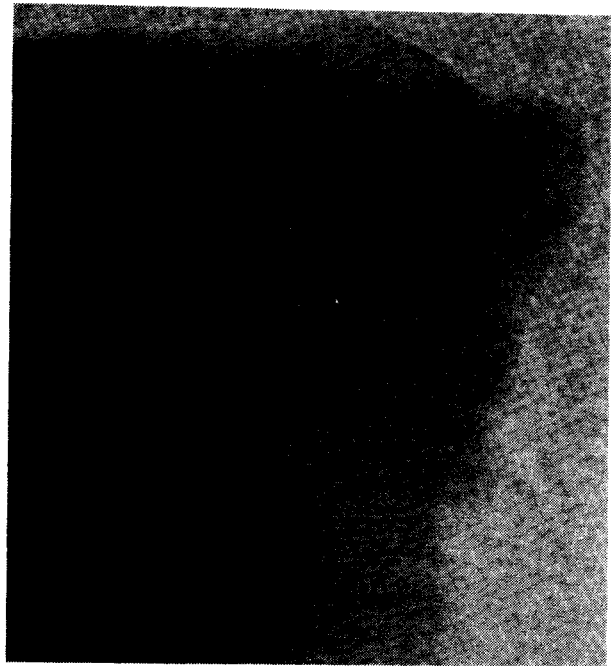


Fig. 6 Imagen de alta resolución para la concentración de  $x = 0.01$  de Fe. Se observan planos atómicos con defectos.

- 7) a) R.J. Cava et al. Phys. Rev. Lett. V58, N16, p1676, 1987.
- b) O. Guzmán et al., Rev. Inst. Mex. Petrol., Vol. XIX, N4, p50-58, Octubre de 1987.
- 8) K. Yvon, W. Jeitschoko and Parthe. J. Appl. Cryst. 10, 73-74, 1977.
- 9) P. Bodet, J.L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio y A. Santoro. Sol. Sta. Comm. V66, N4, p435-439, 1988.
- 10) M.A. Beno et al. Appl. Phys. Lett. 51(1) 1987.