



ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL Y_2BaCuO_5 TRATADO TÉRMICAMENTE

Melchor Llosa D^{*a}, Luis De Los Santos V.^a Neil de la Cruz C.^a Angel Bustamante D^a.

^aLab. Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap.
Postal 14-0149, Lima 14, Perú

Resumen

Es conocido que el $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (Y123) preparado por el método de reacción de estado sólido, coexiste con una fase verde Y_2BaCuO_5 (Y211). En este trabajo nosotros estudiamos el compuesto puro de Y211 sinterizado a 1100 °C y 1300 °C respectivamente. La muestra inicial fue preparada por el método convencional de reacción de estado sólido usando apropiadas cantidades de Y_2O_3 , $BaCO_3$ y CuO ; la muestra inicial es de color verde. Mediante difracción de rayos X (XRD) el refinamiento de Rietveld sugiere que la estructura es ortorrómbica y pertenece al grupo espacial Pnma. Lo cual es similar a lo hallado por Michael y Raveau¹. La muestra inicial fue calentada a 1100 °C bajo una presión de oxígeno de 0.1 atm. De acuerdo con la XRD, esto no origina variaciones en la estructura. Lo cual no sucede en 1300 °C con la misma presión de oxígeno, una nueva fase, Y_2O_3 , con simetría cúbica la cual junto con la fase original ortorrómbica es observada por rayos X. En este caso, algunas otras fases impuras, las cuales no pudieron ser indexadas en términos de alguna fase pero que fueron reportadas en el sistema Y-Ba-Cu-O, son detectadas como una fase menor. Un análisis morfológico y químico fue elaborado usando un microscopio electrónico de barrido.

PACS: 74.25.-q; 74.25.Dw; 74.25.Ha; 74.70.-b

Palabras claves: Y_2BaCuO_5 , Análisis Rietveld, XRD.

Abstract

It is known the $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (Y123) prepared by the solid reaction method coexists with a green phase Y_2BaCuO_5 (Y211). In this work we study the behavior of the Y211 (pure) overheated at 1100°C and 1300°C respectively. The starting sample was prepared by the conventional solid reaction method using appropriate amounts of Y_2O_3 , $BaCO_3$ and CuO ; the initial sample was green in color. From the X ray diffractogram (XRD) and using the Rietveld refinement we found that the crystalline structure is orthorhombic and belong to the Pnma spatial group. This is the some structure as the one found by Michael and Raveau¹. The starting sample was overheated at 1100°C under oxygen pressure of 0.1 atm. According with the XRD, there are no significant variations on its structure. Nevertheless after an overheating of 1300°C in the same oxygen pressure, a new phase Y_2O_3 with a cubic symmetry together with the original orthorhombic phase is observed by X-ray measurement. In this case, some other impurity phases, which could not be indexed in terms of any phase thus far reported in the Y-Ba-Cu-O system, were detected as minor phases. A morphologic and chemical analysis using a scanning electronic microscope is added.

Keywords: Y_2BaCuO_5 ; Rietveld analysis; XRD.

1. Introducción

Uno de los sistemas superconductores mas estudiados es el $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ (Y123) el cual tiene una temperatura critica T_C aproximada de 90 K. Las propiedades físicas de este material no son del todo claras, una de las razones es que existen fases

impuras. En efecto el Y_2BaCuO_5 (Y211), $BaCuO_2$ y CuO son frecuentemente detectadas en muestras policristalinas de Y-Ba-Cu-O. En el caso del Y211, su estructura es ortorrómbica con grupo espacial Pnma¹.

Una gran cantidad de trabajos tiene reportes sobre la importancia de la distribución de Y211 con

* Corresponding author, e-mail: mllosa@lycos.com

respecto a su tamaño, forma y contenido para resaltar las propiedades superconductoras del compuesto de Y123²⁻⁶.

En este trabajo cantidades iguales de Y211 son sinterizadas a 1100 °C y 1300 °C y posteriormente analizadas. Por medio del difractograma de rayos X y su respectivo análisis Rietveld son refinadas las posiciones atómicas y su estructura. Posteriormente los cambios en la morfología y el análisis químico son estudiados con ayuda de un microscopio electrónico de barrido.

2. Parte Experimental

La muestra inicial fue preparada por el método convencional de reacción de estado sólido usando cantidades apropiadas de Y₂O₃, BaCO₃ y CuO, que son mezcladas y recocidas, la muestra inicial presenta una coloración verde. Dos cantidades iguales de muestra son sometidas a tratamiento térmico, a 1100 °C y 1300 °C respectivamente en flujo de aire por espacio de 8 horas y enfriadas lentamente a temperatura ambiente.

Para la adquisición de datos de XRD se trabajó en el rango de 20° a 85° con un tamaño de paso de 0,02° usando radiación K α del Cu. Las observaciones del microscopio electrónico de barrido (SEM) fueron hechas en un microscopio JEOL LV-SEM 5600 equipados con un sistema EDS ThermoNoran. La muestra fue molida suavemente y depositada con carbón para efectuar las observaciones SEM.

3. Resultados y Discusiones

A temperatura ambiente los patrones XRD para las muestras iniciales y con tratamiento térmico de Y211 son mostradas en la Fig. 1. Esta revela un cambio significativo a 1300 °C.

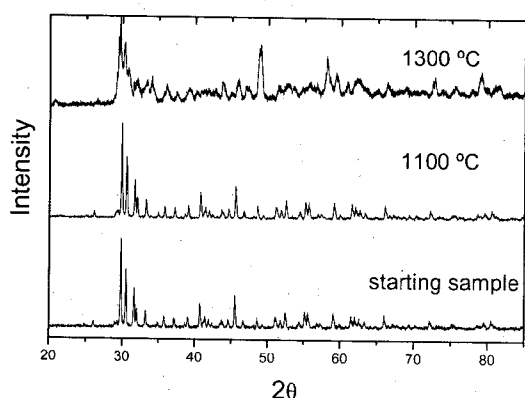


Fig 1. Patrón XRD de la muestra inicial de Y₂BaCuO₅ y las muestras sobrecalentadas a 1100 °C y 1300 °C respectivamente.

La Fig. 2 ilustra el perfil final del ajuste y la diferencia del perfil por refinamiento Rietveld para la muestra inicial (Rwp=10,17 % and s=1,23). La línea sólida en la parte superior de la figura representa la intensidad calculada, mientras que la línea sobrepuesta es la intensidad observada. La línea sólida de la parte inferior muestra la desviación de la intensidad calculada con respecto a la observada.

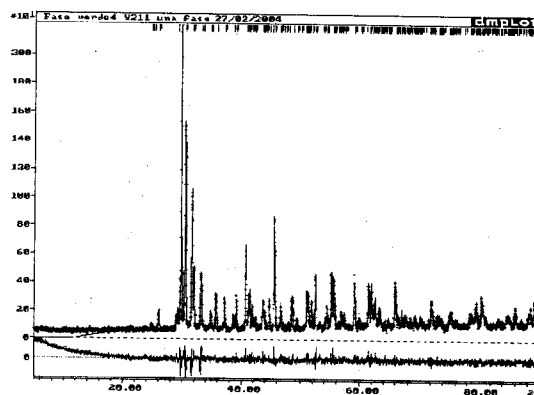


Fig. 2. Refinamiento Rietveld para el XRD del Y₂BaCuO₅. El patrón calculado es mostrado como una línea a través de la data de puntos, mientras que la diferencia es graficada en la posición inferior.

El refinamiento Rietveld para la muestra inicial sugiere una estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial Pnma con a=12,1463 Å, b=5,6454 Å y c= 7,1128 Å. El arreglo de los átomos es indicado en la Tabla 1.

Tabla 1. Posiciones atómicas del YBa₂Cu₃O₅

Atomo	Wyckoff	Oxd	x	y	z	Ocupan
Y1	4	+3	0,07	0,25	0,39	1
Y2	4	+3	0,28	0,25	0,11	1
Ba	4	+2	0,90	0,25	0,93	1
Cu	4	+2	0,65	0,25	0,71	1
O1	4	-1	0,09	0,25	0,08	1
O2	8	-1	0,43	0,98	0,16	1
O3	8	-1	0,22	0,49	0,35	1

La representación esquemática de la estructura de este compuesto es mostrada en la Fig. 3. En la Fig. 4, los átomos de bario son retirados para mostrar la coordinación de los átomos de cobre con los de oxígeno, estos resultados concuerdan con los encontrados por Michael y Raveau¹.

Después de un sinterizado a 1100 °C por 8 horas no observamos variaciones significativas en la estructura. Sin embargo para 1300 °C prevalece la

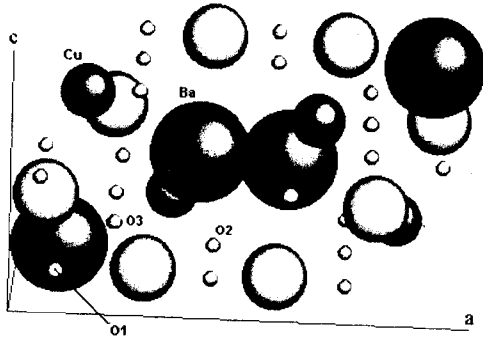


Fig. 3. Estructura del Y_2BaCuO_5 .

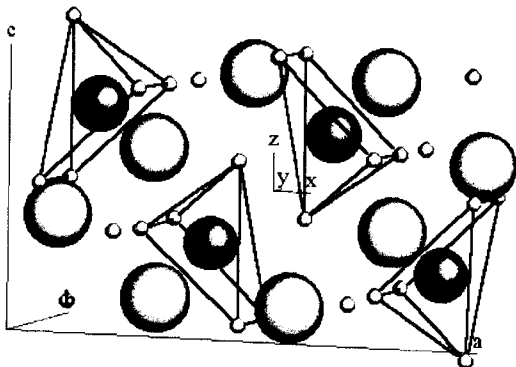


Fig. 4. El átomo de Cu crea una coordinación 5 con los átomos de oxígeno en la estructura del Y_2BaCuO_5 .

presencia de Y211, pero aparece una nueva fase Y_2O_3 con simetría cúbica. El XRD de la original fase ortorrómbica Y211 con la nueva fase es observada en la Fig. 5.

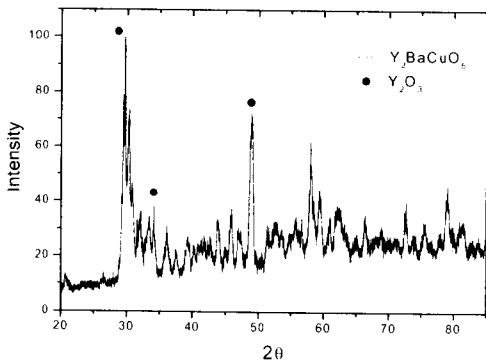


Fig. 5. Formación de fases sinterizadas a 1300 °C del Y_2BaCuO_5 . El Y_2O_3 aparece como una fase secundaria.

Las imágenes SEM para a la muestra inicial (color verde) son mostradas en las siguientes figuras. Los granos son observados en la Fig. 6 a 5000X y en la Fig. 7 con una magnificación de 20000X.

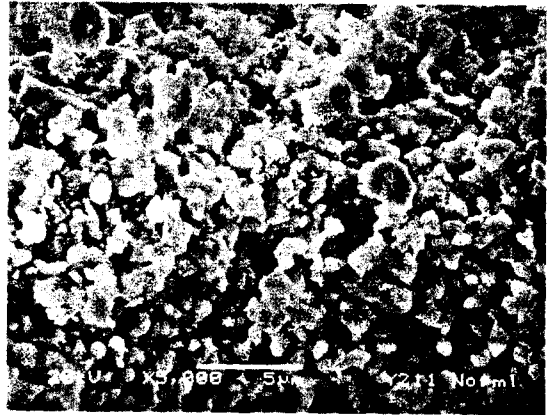


Fig. 6. Imagen SEM a 5000X de la muestra inicial de Y_2BaCuO_5 .

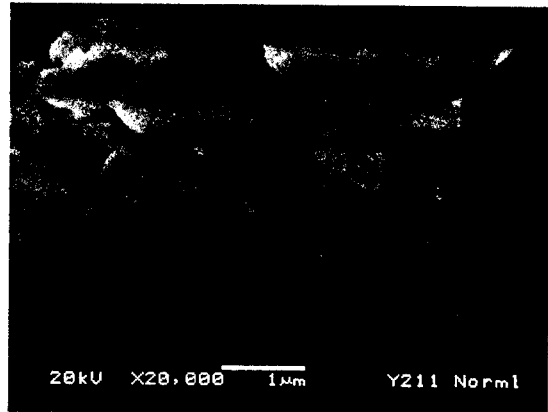


Fig. 7. Imagen SEM a 20000X de la muestra inicial de Y_2BaCuO_5 .

Las Figs. 8 y 9 muestran las muestras después de la sinterización a 1300 °C. En este punto el Y211 cambia en textura y en color. La fase verde sigue presente pero en color gris oscuro y la textura revela la formación de otra fase, esta es observado por XRD.

El análisis de los rayos X dispersados (Energy Dispersive Analysis with X-ray, EDAX) en las zonas mostradas por las imágenes SEM fue elaborado usando el software del sistema termoran. El análisis EDAX para la muestra inicial es mostrada en la Fig. 10, donde los picos de los elementos confirman la correspondencia en el Y_2BaCuO_5 .

El análisis EDAX para la muestra tratada térmicamente a 1300 °C es mostrado en la Fig. 11. En este caso la presencia de los elementos en la muestra tiene los siguientes porcentajes: Y (43 %), Ba (31,50 %), Cu (14,55 %) y O (10,95 %). La aglomeración de los átomos en estos porcentajes confirman la formación una nueva fase (Y_2O_3), lo cual esta en

concordancia con el análisis por RDX (ver Fig. 5).

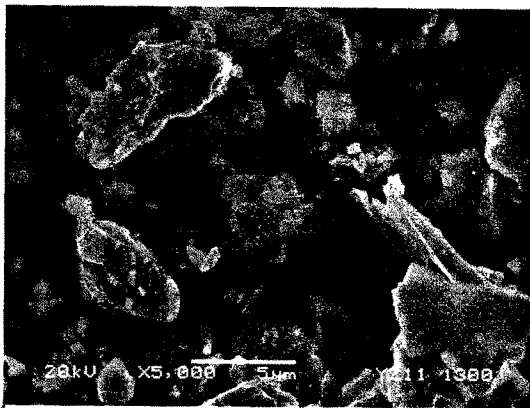


Fig. 8. Imagen SEM a 5 000X de la muestra de Y₂BaCuO₅ sinterizada a 1300 °C.

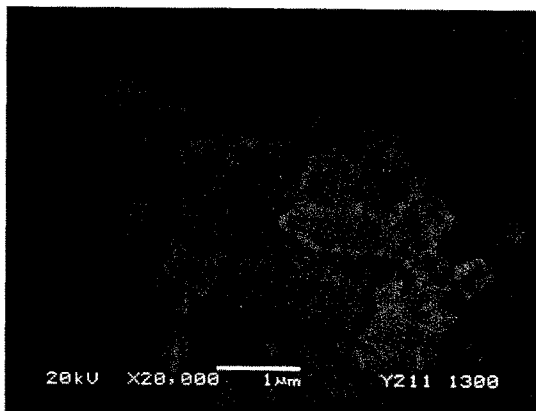


Fig. 9. Imagen SEM a 20 000X de la muestra de Y₂BaCuO₅ sinterizada a 1300 °C.

Agradecimientos

A la persona del Dr. Dwight Acosta (Instituto de Física UNAM, México) por las imágenes SEM y a Juan Carlos González del Instituto de Ciencias de los Materiales, Barcelona - España, por la muestra precursora.

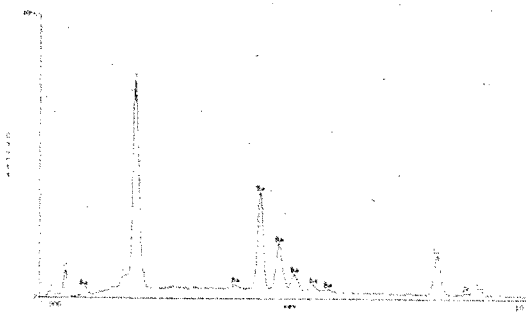


Fig. 10. Análisis EDAX de la muestra inicial de Y₂BaCuO₅

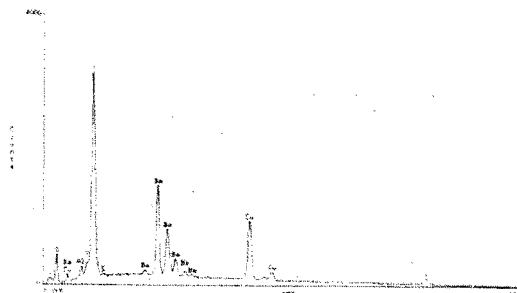


Fig. 11. Análisis EDAX de la muestra de Y₂BaCuO₅ a 1300 °C.

Referencias

- [1] C. Michel, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982)
- [2] M. Murakami, M. Morita, M. Doi and K. Migayato *Jpn. J. Appl. Phys* **28**, 1189 (1989)
- [3] A. Leenders, M. Ullrich and H. C. Freyhard. *IEEE Trans. Appl. Superconductivity* **9**, 2074 (1999)
- [4] M. Chopra, S. W. Chan, R. Meng and C. W. Chu. *J. Mater Res.* **11**, 1616 (1996)
- [5] F. Trancret, I. Monot and F. Ostertock. *Mater. Sci. Eng. A* **298**, 268 (2001)
- [6] M. Kambara, M. Yoshizumi, T. Umeda, K. Miyake, K. Murata, T. Izumi and Y. Shiohara. *J. Mater Res.* **16**, 2229 (2001)