

Caracterización estructural del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtenido con el método reacción de estado sólido

Structural characterization of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtained with solid reaction method

César Cabrera Arista¹, Richard Bellido Quispe¹

Resumen

Una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtenida con el método de preparación de reacción de estado sólido RES, fue sometida a tratamiento térmico en horno que alcanzó los 950°C . La caracterización estructural por difracción de rayos X permitió identificar la fase principal del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y otras fases presentes como CuO , BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 y $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ en proporciones pequeñas. Con el programa DBWS-9807a se efectuó el refinamiento Rietveld de la muestra, lo que permitió conocer la estructura cristalina ortorrómbica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con parámetros de red $a = 3.812\text{\AA}$, $b = 3.875\text{\AA}$ y $c = 11.724\text{\AA}$.

Palabras Clave: difracción de rayos X, refinamiento Rietveld, estructura cristalina.

Abstract

A sample of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ obtained with the method of preparation of reaction of solid state RES, was subjected to heat treatment in oven, which reached 950°C . The structural characterization by x-ray diffraction allowed the identification of the main phase of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and other present phases as CuO , BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ in small proportions. DBWS-9807a program was the Rietveld refinement of the sample, allowing you to know the Orthorhombic crystal structure of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ with network parameters $a = 3.812\text{\AA}$, $b = 3.875\text{\AA}$ and $c = 11.724\text{\AA}$.

Key Words: x-ray diffraction, refinement Rietveld, crystalline structure.

¹Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ingeniería Química. Av. Juan Pablo II 306-308, Callao, Perú.

Introducción

El estudio de las propiedades cristalográficas de los materiales es de gran importancia en la física de estado sólido y permite conocer la estructura cristalina y otras propiedades físicas de los materiales. El descubrimiento de nuevos materiales obtenidos con diferentes métodos, tal como: el SOL-GEL o reacción de estado sólido (RES) han permitido obtener nuevos materiales que requieren del estudio de sus propiedades cristalográficas, para lo cual existen técnicas físicas como la difracción de rayos X y la microscopia electrónica de transmisión. El compuesto de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, descubierto en la década de los noventa, es un ejemplo de nuevo material con trabajos de investigación sobre sus propiedades físicas y que incluyen el estudio de otras muestras de sus diferentes fases tales como: la muestra de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7.5}$ reportado por K. Yoshida [1]; la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_{3-x}\text{O}_{7.5}$ reportado por M. A. Uribe Laverde [2]; la muestra de $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{SrBa})\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7.5}$ reportado por A. Bustamante [3]; la muestra de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ reportado por P. Delgado [4]. En los que se destaca la importancia de la sustitución de cationes o aniones en la estructura cristalina de un material para la formación de nuevas fases cristalinas.

Los métodos empleados para sintetizar una muestra de estos nuevos compuestos requieren de condiciones especiales de preparación, por lo que resulta difícil sintetizar una muestra del nuevo material con buenas propiedades físicas. Según R. Bellido [5] el método de preparación de reacción de estado sólido RES permite obtener una muestra del compuesto de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y conocer sus propiedades cristalográficas tales como: la estructura cristalina, los parámetros de red, las posiciones atómicas y la ocupación de los átomos en la red cristalina, es posible aplicando a la muestra la técnica de difracción de rayos X y aplicar al difractograma el método de refinamiento Rietveld [6] que ha dado buenos resultados en otros estudios

La importancia y el aporte científico de la investigación se sustentan en el hecho de que el método de reacción de estado sólido (RES) resulta ser un método eficiente y de bajo costo para sintetizar materiales con propiedades de superconductividad con propósitos de aplicaciones tecnológicas. La investigación se justifica por las razones siguientes: 1) Debido a los posibles usos de los nuevos materiales superconductores y al posible aprovechamiento de sus propiedades. 2) Por las aplicaciones a nivel tecnológico y experimental. 3) Porque existe literatura teórica y experimental sobre el tema de investigación. Además este proyecto es una investigación básica aplicada al campo de la Materia Condensada. Los resultados son útiles porque aumenta nuestros conocimientos sobre las propiedades cristalinas de los nuevos materiales superconductores.

Material y método

Los materiales usados en la preparación de la muestra son: mortero de ágata, espátula de acero inoxidable, papel de aluminio, balanza digital de 0.01g de precisión. Los equipos necesarios para el tratamiento térmico son: prensa hidráulica de empastillado, Horno tubular de 1000 °C de máxima temperatura, Difractómetro de rayos X marca Rigaku, modelo Miniflex. La materia o Insumo: Óxido de Ytrio (Y_2O_3), Carbonato de bario (BaCO_3) y Óxido de cobre (CuO). La población de la investigación es una muestra (pastilla) del material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Como metodología de investigación: la muestra se obtuvo con el método de preparación de reacción de estado sólido RES, después fue sometida a tratamiento térmico de 950°C luego se pulverizó y se analizó con la técnica de difracción de rayos X. La estructura cristalina de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se determinó aplicando el refinamiento por el método de Rietveld al patrón de difracción.

Según el método RES se mezcla inicialmente cantidades estequiométricas apropiadas de los ingredientes, de alta pureza, para después ser

triturados y pulverizados homogenizados en un mortero de ágata. Según R. Bellido [5] para la determinación de las cantidades estequiométricas apropiadas de los ingredientes se tiene en cuenta los cálculos estequiométricos de la muestra. Es decir se determinan cantidades exactas de cada ingrediente que componen dicha muestra. Para una muestra de 1 g se requiere entonces lo siguiente:

Tabla 1. Cantidades estequiométricas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Ingredientes	Masa (g)	Pureza %
Y_2O_3	0.1357	99.99
BaCO_3	0.4709	99.99
CuO	0.2868	99.99

Después se procedió a formar una pastilla, para esto se utilizó una prensa hidráulica, en la que se colocó la muestra, para luego ejercer sobre esta una presión de cinco toneladas por centímetro cuadrado: $5.0 \frac{\text{Ton}}{\text{cm}^2}$ durante un tiempo de 5 minutos. Primer tratamiento térmico: la pastilla del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se introdujo en un horno tubular LENTON de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM, equipo especial de altas temperaturas con controladores automáticos digitales, hasta ser recocida a la temperatura de 950°C por 24 h sin flujo de oxígeno con la finalidad de liberar el CO_2 , seguido de un enfriamiento a razón de 50°C/h hasta llegar a la temperatura ambiente. A continuación la pastilla se pulverizó hasta quedar uniforme y homogénea, luego se prensó para formar nuevamente la pastilla [2] y luego se repitió todo el tratamiento térmico anterior a la que fue sometida la muestra.

Para la difracción de rayos - X de una muestra del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se utilizó un Difractómetro de rayos X, de marca Rigaku, modelo Miniflex que existe en el Laboratorio de difracción de rayos X, de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM que trabaja con la longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ de la radiación K- α del Cu, con voltaje de 30 kV e intensidad de corriente 15 mA y filtro de Níquel, con un barrido de ángulo 2θ de 8° a 80° y un paso o incremento de ángulo de 0.04° , para la identificación de las fases que están presentes en

la muestra del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Para ello se trituró la pastilla en forma de polvo y colocada en una porta muestra especial de 15 mm de radio, adherida con una luna de vidrio para preservar la uniformidad superficial de la distribución del polvo. Luego es colocado en el interior del equipo montado en el centro del goniómetro.

Resultados

Difracción de rayos - X

Los primeros resultados del presente trabajo se obtienen al someter una muestra del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a la técnica de Difracción de Rayos-X, los resultados: la intensidad I en unidades arbitrarias (u. a.) y el ángulo 2θ en grados, se presenta en la Figura N° 1.

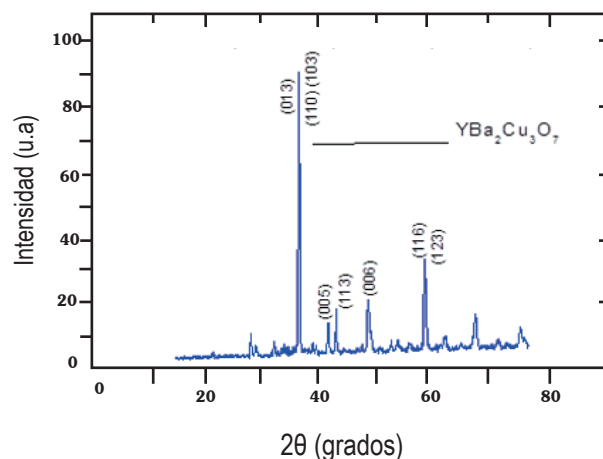


Figura 1: Patrón de difracción de rayos - X del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Esta figura muestra, unos picos de difracción que son característicos en diversos compuestos de óxido de cobre, cuando estos son sometidos a la difracción de rayos-X. Picos que tienen relación directa con algún tipo de estructura cristalina.

Discusión

Difracción de rayos - X del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

En la Figura 1, el patrón de difracción de rayos -X del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ revela la presencia de diversos picos, el cual demuestra una buena cristalización

de la muestra en la fase del recocido. Además en la figura se puede apreciar que el pico principal es aquel de máxima intensidad, con los índices de Miller [013], [110] y [103] alrededor de 33° aproximadamente. Y para este valor la muestra presenta una fase ortorrómbica con grupo espacial Pmmm, similar a la del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ortorrómbico como es reportado en otros trabajos. Además se comprobó la existencia de otras fases presentes en la muestra, tales como CuO , BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 y $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ en pequeñas proporciones.

Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

El refinamiento por el método de Rietveld del patrón de difracción de rayos - X de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se realizó utilizando el programa DBWS-9807a. Mediante este método se lograron obtener los parámetros cristalográficos y la correspondiente estructura cristalina de la muestra, haciendo uso de un modelo estructural conocido del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

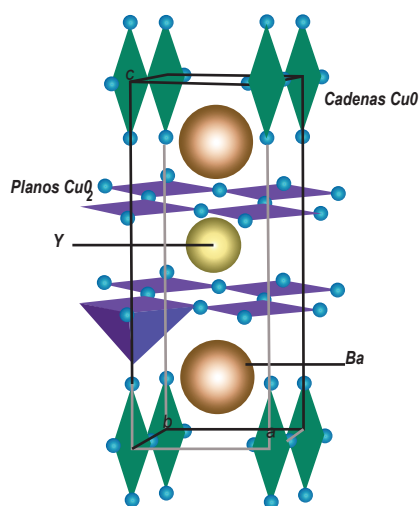


Figura 1: Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

En la figura 2, se observa la estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, estructura que se pudo determinar con ayuda del software CARINE v3.1. Con los datos de la difracción de rayos - X y aprovechando el método Rietveld se puede deducir que la estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es ortorrómbica con los parámetros de red $a = 3.812 \text{ \AA}$, $b = 3.875 \text{ \AA}$ y $c = 11.724 \text{ \AA}$.

Estos valores variaron poco según reportado por M. A. Beno [7]. Además los valores estadísticos del refinamiento son como sigue: $R_p = 8.46 \%$, $R_{MP} = 10.50 \%$, $R_{EXP} = 4.6 \%$ y $S = 2.20$.

Referencias bibliográficas

- [1] K. Yoshida, A. Tajima. "Recovery of superconductivity under high pressure in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-y}$ ", Phys. C, N° 360 (2000).
- [2] M. A. Uribe Laverde. "Producción y caracterización del nuevo superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{7-6}$ ", Rev. Col. Física, Vol. 39, N° 2, (2007).
- [3] A. Bustamante, "Superconductivity in the system $[\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}](\text{SrBa})\text{Cu}_{3-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_{7-6}$ with $0.1 \leq x \leq 0.5$ ", Physica C, 884 – 885, (2004).
- [4] P. Delgado, "Propiedades estructurales y eléctricas del sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$, $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$ ", Rev. Física, N° 31, pg. 19, (2005).
- [5] R. Bellido, "Preparation and characterization of the superconductor $\text{CaLaBaCu}_{2.8}(\text{BO}_3)_{0.2}\text{O}_{6.4}$ compound", Physic C, 408 – 410, (2004). [6] L. Ramón García. "Introducción al método Rietveld", CIE, 6 – 14, (2007).
- [7] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone, D.G. Hinks, J. D. Jorgensen, J.D. Grace and Ivan K. Schuller. Appl. Phys. Lett, Vol 51, N° 1, 6 July 1987 p. 57-59.

ccarista@hotmail.com