

Estudio de la estructura cristalina para el sistema $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_8$ con $z = 0.1$ y $x = 0.0125$

R. Escamilla y T. Akachi

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, D.F., Mexico

R. Gómez, V. Marquina, M.L. Marquina, M. Jiménez y R. Ridaura

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, D.F., Mexico

Recibido el 27 de febrero de 1998; aceptado el 1 de mayo de 1998

Se sintetizó el compuesto $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_8$ con $z = 0.1$ y $x = 0.0125$, y fue caracterizado por mediciones de resistencia eléctrica vs. temperatura, difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld. Los resultados de los análisis muestran que el Ca se distribuye en un 80% en los sitios de Y, y en un 20% en los sitios de Ba; mientras que, los átomos de Fe sustituyen al cobre en los sitios de Cu(1).

Descriptores: Superconductores de alta T_c ; espectroscopía Mössbauer; refinamiento de Rietveld

An $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_8$ with $z = 0.1$ and $x = 0.0125$ compound was synthesized and characterized through resistance vs. temperature measurements, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement of the X-ray spectra. The results of the analysis show that Calcium is distributed 80% in Y sites while the remainder 20% in Ba sites; on the other hand, the Fe atoms entirely substitute copper in the Cu(1) sites.

Keywords: High T_c superconductors; Mössbauer spectroscopy; Rietveld refinement

PACS: 74.25; 74.10; 74.62; 76.80

1. Introducción

Es de gran interés en los cupratos superconductores, determinar en que forma las sustituciones catiónicas y los cambios que resultan en la estructura cristalina afectan los valores de la temperatura de transición superconductor T_c . Se sabe que la estructura cristalina del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ (Y:1-2-4, $T_c = 80$ K) es ortorrómbica y presenta dos sitios cristalográficamente diferentes para los sitios de cobre, los sitios Cu(1) situados en las dobles cadenas de CuO y los sitios de Cu(2) en los planos de CuO_2 [1]. Interesantes efectos presenta la fase Y: 1-2-4 cuando se le hacen sustituciones catiónicas en los sitios de Y y Cu; por ejemplo, cuando se sustituye Y por el 10% de Ca, el valor de la T_c aumenta a 90 K [2] y por otra parte, cuando se sustituye Cu por Fe, se observa que el valor de la T_c disminuye, siendo esta disminución más rápida que la observada en el compuesto Y:1-2-3 y para concentraciones mayores de hierro se presenta una transición estructural ortorrómbica - tetragonal [3]. En este trabajo se presenta un estudio del compuesto $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_8$ con $z = 0.1$ y $x = 0.0125$, donde se determinan la estructura cristalina y el valor de la T_c que serán comparados con los resultados reportados del sistema Y:1-2-4 para la misma concentración de Fe.

2. Desarrollo experimental

El compuesto $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_8$ con $z = 0.1$ y $x = 0.0125$ se preparó utilizando la combinación de los

métodos de nitratos [4] y catalizador [5], partiendo de óxidos de Y_2O_3 , $BaCO_3$, $CaCO_3$, CuO y $^{57}Fe_2O_3$ de alta pureza (99.999 %). Los polvos resultantes fueron empastillados y tratados a 800 °C durante 20 h en flujo de oxígeno y enfriados lentamente. La identificación de la fase cristalina de la muestra se hizo utilizando un difractor Siemens D-5000; los parámetros de red se determinaron indexando las reflexiones (1400), (020) y (002) y la estructura cristalina se refinó por el método de Rietveld, utilizando el software WYR3 [6]. La T_c fue determinada midiendo la resistencia eléctrica en función de la temperatura, utilizando la técnica de cuatro puntas. Para la determinación de los sitios de hierro en la estructura cristalina, se hizo un análisis por espectroscopía Mössbauer, el espectro se obtuvo utilizando una geometría de transmisión con un espectrómetro de aceleración constante utilizando una fuente ^{57}Co en (Rh).

3. Resultados y discusión

El análisis del patrón de difracción de rayos X por polvos muestra que los picos observados corresponden a la estructura Y:1-2-4, más ligeras trazas de CuO. Los parámetros de red medidos fueron $a = 3.846$ Å, $b = 3.872$ Å y $c = 27.227$ Å. Por otra parte, el valor de T_c medido fue 56 K, este valor es ligeramente mayor al reportado en la referencia [8] donde para una muestra del sistema Y:1-2-4 con la misma concentración de Fe, el valor de la T_c es 51 K. La Fig. 1 muestra el resultado del refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld; el espectro experimental está representado por pun-

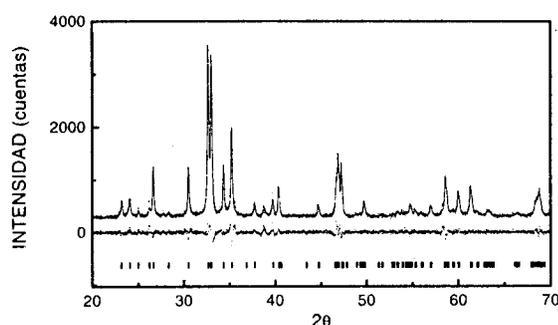


FIGURA 1. Resultados de refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld. Se muestra el espectro experimental (puntos), el patrón calculado (línea continua), su diferencia (patrón debajo de los anteriores) y las posiciones de los picos, el patrón calculado (barras).

TABLA I. Resultados de refinamiento de la estructura cristalina para $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_\delta$ con $z = 0.1$ y $x = 0.0125$.

Átomo	X	Y	Z	B	N
Cu(1)	0	0	0.2120(1)	1.2(1)	1.949(3)
Fe(1)	0	0	0.2120(1)	1.2(1)	0.048(2)
Cu(2)	0	0	0.0642(2)	3.3(1)	1.988(1)
Ba	1/2	1/2	0.1351(1)	1.3(4)	1.962(5)
Ca	1/2	1/2	0.1351(1)	1.3(4)	0.048(1)
Y	1/2	1/2	0	1.8(1)	0.938(6)
Ca	1/2	1/2	0	1.8(1)	0.073(2)
O(1)	0	0	0.2189(5)	1.2(1)	1.923(4)
O(2)	1/2	0	0.0588(5)	1.2(5)	2.000
O(3)	0	1/2	0.0474(5)	1.2(5)	1.912(5)
O(4)	0	1/2	0.1391(5)	1.3(4)	2.000
O(5)	1/2	0	0.2131(2)	1.2(1)	0.594(6)

B (en Å^2) es el factor térmico isotrópico y N el factor de ocupación. Los factores de confiabilidad fueron: $R_{wp} = 7.85\%$, $R_B = 3.85\%$, $R_P = 5.98\%$, $R_F = 4.83\%$. El grupo espacial es $Ammm$ y los parámetros de red (en Å) son: $a = 3.8461(1)$, $b = 3.8727(5)$ y $c = 27.2278(2)$.

tos y el calculado por una línea continua; su diferencia es el aprón situado debajo de los anteriores y las barras muestran las posiciones de los picos del patrón calculado. La Tabla I muestra los parámetros estructurales, factores de ocupación y factores de confiabilidad obtenidos del refinamiento. En esta Tabla: O(1) representa a los átomos de oxígeno que se localizan a lo largo de las dobles cadenas en la dirección cristalográfica b , O(2) y O(3) representan los átomos de oxígeno si-

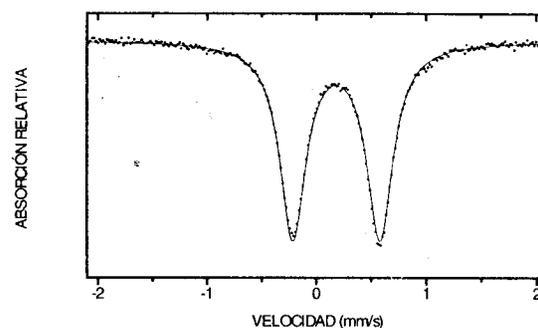


FIGURA 2. Espectro Mössbauer para el compuesto $(Y_{1-z}Ca_z)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_\delta$ con $z = 0.1$ y $x = 0.0125$.

tuados en los planos de CuO_2 a lo largo del eje a y eje b , respectivamente, O(4) los oxígenos situados en el plano de los átomos de Ba y O(5) los átomos de oxígeno localizados a lo largo del eje a , entre los planos adyacentes de dobles cadenas de cobre. La Fig. 2 muestra el espectro Mössbauer, que consiste de un solo doblete cuadrupolar con un desdoblamiento cuadrupolar de $\Delta Q = 0.80$ mm/s, el cual representa un solo sitio de cobre que puede ocupar el hierro, ya sea Cu(1) ó Cu(2). De los análisis del refinamiento de Rietveld, podemos concluir que los sitios que ocupa el Fe en la estructura son los sitios de Cu(1) localizados en las dobles cadenas. A partir de los resultados de refinamiento de estructura, observamos que los átomos de calcio no solamente sustituyen a los del itrio, como se propone en la estequiometría inicial, sino que también sustituyen a los de Ba hasta en un 20% del contenido total de Ca, resultado que está de acuerdo con lo reportado por Fischer *et al.* [7]. El aumento en el valor de la T_c comparada con la reportada en el sistema Y:1-2-4 [8] para la misma concentración de Fe, hace suponer que el Ca juega un papel importante en el aumento de T_c .

4. Conclusiones

Nuestros resultados muestran que: (a) el valor de T_c de la muestra es 9% mayor al reportado en el sistema Y:1-2-4 con la misma concentración de Fe. Este comportamiento lo podemos asociar a la sustitución de Ca en los sitios de Y; (b) los átomos de hierro ocupan sólo los sitios de Cu(1), resultado que está de acuerdo con lo reportado en el sistema Y:1-2-4 [8].

Agradecimientos

Trabajo apoyado por DGAPA-UNAM proyecto IN102095.

1. H. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, and G. Thomas, *Nature* **331** (1988) 596.
2. T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Nature* **341** (1989) 41
3. I. Felner and B. Brosh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10364.
4. W.M. Hurng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2025.
5. R.G. Buckley, J.L. Tallon, D.M. Pooke, and M.R. Presland, *Physica C* **165** (1990) 391.
6. M. Schneider, WYRIET, version 3, (1992), Germany.
7. P. Fischer *et al.*, *Physica C* **205** (1993) 259.
8. T. Akachi *et al.*, enviado a publicación.