

## DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DEL COMPUESTO CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

J. C. González<sup>1</sup>, L. De los Santos V.<sup>2</sup>, J. Feijoo<sup>1</sup>, A. Osorio<sup>3</sup>, A. Bustamante<sup>1</sup>

### RESUMEN

La difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión es un poderoso método para el análisis de la estructura cristalina de la cerámica superconductora CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, sintetizada por el método Sol-Gel. Indexamos el patrón de difracción de electrones para analizar la estructura cristalina, deduciéndose a partir de éste, los ángulos de difracción de determinados planos importantes pertenecientes al sistema tetragonal.

**Palabras clave:** cerámica superconductora, CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Indexación del patrón de difracción de electrones.

## ELECTRON DIFFRACTION OF THE COMPOUND CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

### ABSTRACT

Electron diffraction via the transmission electron microscope is a powerful method for analyzing the crystal structure of the superconducting material CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, synthesized by Sol-Gel method. We are indexing the electron diffraction pattern to analyze the crystal structure as a deduction from this, the angles of diffraction of certain important planes belonging to the tetragonal system.

**Key words:** superconducting ceramic, CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, indexing of electron diffraction pattern.

### INTRODUCCIÓN

Los óxidos superconductores de alta temperatura crítica continúan manteniendo su inigualable potencial atractivo para su estudio debido a sus nuevas y fascinantes líneas de investigación, tales como: altas temperaturas de transición, capas débilmente acopladas, estados exóticos de materia de vórtices, *pseudogaps*,

El compuesto cerámico superconductor CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> presenta una estructura laminar de cationes y aniones<sup>1</sup>, con una temperatura crítica superconductora igual a 80K. El compuesto cristaliza en una estructura tetragonal a pesar de su contenido de oxígeno cercano a 7, pues en el óxido cerámico Y-Ba-Cu-O la estructura tetragonal (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>2</sup> no presenta el fenómeno de la superconductividad.

<sup>1</sup> Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM. Ciudad Universitaria s/n. Lima 1 – Perú

<sup>2</sup> Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge. Cambridge CB3 0HE. United Kingdom

<sup>3</sup> Grupo Sol-Gel, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Ciudad Universitaria s/n. Lima 1 – Perú.

La difracción es la dispersión elástica de los electrones en un material cristalino. La dispersión está concentrada en puntos bien definidos que ocurren a ángulos de dispersión que son dos veces el ángulo de *Bragg*,  $\theta_B$ , para los planos atómicos de una orientación particular. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción: (a) patrón de anillos y (b) patrón de puntos.

Existen dos características particularmente importantes en la difracción utilizando electrones de alta energía:

1. La ley de *Bragg* puede simplificarse a la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta_B \approx 2d\theta_B \quad (1)$$

2. El diámetro de la esfera de *Ewald*<sup>3</sup> es muy grande comparado con el tamaño de la celda unitaria en la red recíproca.

Describiremos dos expresiones matemáticas a continuación que nos permitirán relacionar el espacio real con el patrón de difracción de electrones.

**Relación 1.** El ángulo entre las líneas uniendo los puntos  $h_1k_1l_1$  y  $h_2k_2l_2$  al punto  $000$  es el mismo al ángulo entre los vectores de la red recíproca  $[h_1k_1l_1]^*$  y  $[h_2k_2l_2]^*$ . Éste también es igual al ángulo entre los planos  $(h_1k_1l_1)$  y  $(h_2k_2l_2)$  o equivalentemente al ángulo entre las normales de los planos  $(h_1k_1l_1)$  y  $(h_2k_2l_2)$ . Este ángulo denominado  $\phi$ , se muestra en la figura 1b.

**Relación 2.** Del diagrama de la esfera de *Ewald*, conocemos que el orden cero de la zona de *Laue* contiene reflexiones  $hkl$  donde:

$$h.u + k.v + l.w = 0 \quad (2)$$

conocido como la ley de la zona de *Weiss* y  $u, v, w$  son los coeficientes del vector eje de zona  $[uvw]$ . El vector eje de zona es paralelo a la dirección del haz de electrones transmitido. Todos los puntos de difracción son obtenidos de planos perteneciendo a un eje de zona  $[uvw]$ .

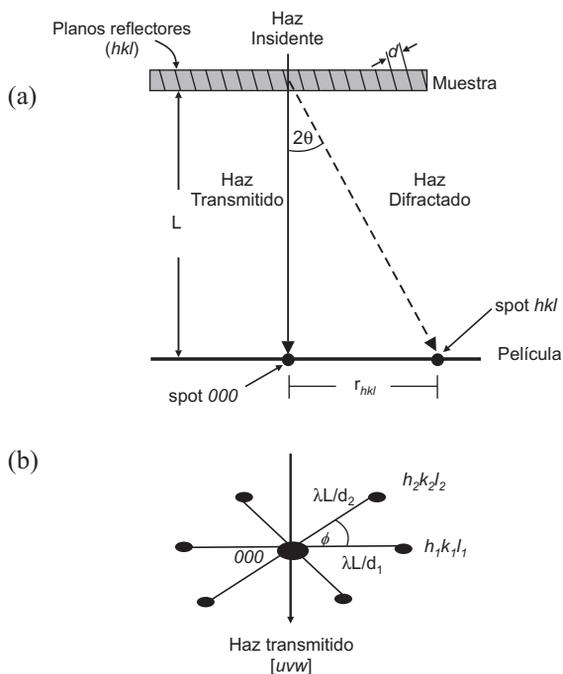
Finalmente, con todas estas expresiones matemáticas en mano que relacionan el espacio real y recíproco, presentamos los resultados experimentales del análisis del patrón de difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión de la cerámica superconductora en polvo  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

La preparación detallada de las muestras de  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  mediante la técnica de Sol-Gel se encuentra descrita en la referencia<sup>4</sup>. La elaboración de la cerámica superconductora para su observación en un microscopio electrónico de transmisión, se realizó de la siguiente manera: la muestra en forma de pastilla fue reducida a polvo mediante molienda en un mortero; posteriormente el polvo se dispersó sobre una rejilla de *holey carbon* de 200 Mesh. Los patrones de difracción de electrones fueron obtenidos mediante el uso de un microscopio de transmisión de la firma *FEI Philips Tecnai 20*, con un voltaje de 200keV ( $\lambda \sim 0,027\text{\AA}$ ), con fuente de  $\text{LaB}_6$  y cámara CCD. Para la indexación de los patrones de difracción de electrones se utilizó el programa *Eje-Z* de la Universidad de Cádiz<sup>5</sup> para obtener los ángulos y razones de los vectores de la red recíproca. Se utilizó el programa *VICS-II (visualization of crystals structures - II)*<sup>6</sup> para dibujar la estructura del compuesto.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Utilizamos el programa *Eje-Z* para obtener un listado de los diferentes ejes de zona y planos  $hkl$ , al introducir los parámetros estructurales y las coordenadas fraccionarias atómicas de las muestras bajo análisis, cuyos datos se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente. Los resultados se presentarán en la tabla 3. Podemos observar que el compuesto  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  presenta una estructura con mayor simetría ( $P4/mmm$ ) que el óxido superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , el cual presenta una estructura con menor simetría (simetría  $Pmmm$ ), aunque poseen el mismo contenido de oxígeno cercano a 7.



**Figura 1.** (a) El patrón de difracción de electrones de un monocristal o región monocristalina es una serie de puntos equivalentes a una magnificación de una sección planar a través de la red recíproca normal al haz incidente. El diagrama sirve también para derivar la expresión  $r_{hkl} \cdot d_{hkl} = \lambda L$ . (b) Patrón de difracción de electrones donde el eje de zona  $[uvw]$  es paralelo al haz de electrones transmitidos formando el punto central  $000$ . Todos los puntos de difracción son obtenidos de planos  $hkl$  pertenecientes a un mismo eje de zona (ecuación 4).

La figura 2 muestra el patrón de difracción de electrones de la muestra  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  obtenida sobre una región monocristalina. Observamos en la figura 2 un patrón de puntos muy nítidos que se formaron usando un haz de electrones paralelos y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Además, aunque la difracción convencional de electrones depende de la dispersión elástica, el fondo gris alrededor del pico central (punto  $000$ ), observado en la figura 2, es debido a la ocurrencia de un proceso de

dispersión inelástica de los electrones en la región seleccionada de la muestra, la cual es lo suficientemente gruesa; por tanto, los electrones inelásticamente difractados viajan en todas las direcciones; pero el máximo de su distribución está en la dirección del haz de electrones transmitidos (figura 1b) produciendo un halo gris alrededor del pico central.

El trabajo de indexar los puntos de difracción se reduce bastante si se conoce la orientación del cristal con respecto al haz incidente de electrones; pero al no conocer la orientación del haz de electrones incidente con respecto a la muestra, como es nuestro caso, debemos encontrar el plano de la red recíproca que está proyectado sobre la película o pantalla (CCD), esta situación sin embargo, no ha sido un problema pues tenemos a nuestro favor que conocemos la estructura y simetría de la muestra bajo estudio y los datos contenidos en la tabla 1.

Sabemos que cualquier sección bidimensional del patrón de difracción de la figura 2 (red recíproca) puede ser definida por dos vectores, de modo que sólo necesitamos indexar dos puntos. Las otras reflexiones presentes en el patrón de difracción pueden ser deducidas por una simple adición vectorial de forma autoconsistente, con la condición que los índices de los vectores de la red recíproca sean enteros y que éstos no se encuentren prohibidos por la red, por ejemplo, en una red cúbica FCC.

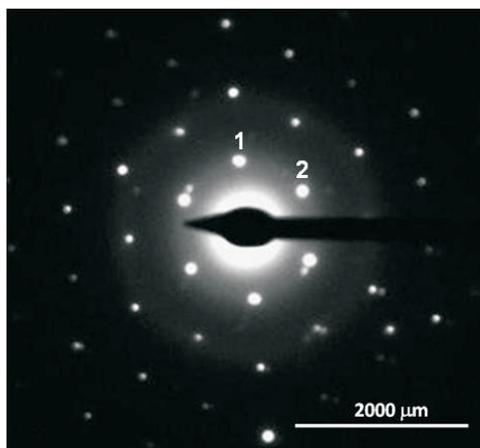
Empezamos con los puntos de difracción 1 y 2 más cercanos al punto central 000, marcados sobre la figura 2, hasta completar los seis puntos (un giro de 360 grados de forma antihoraria). Encontramos que el ángulo entre los seis puntos más cercanos al punto central es igual a 60 grados cada uno; buscamos entre los resultados del *eje-Z* los planos separados por un ángulo azimutal de 60 grados. Los ángulos azimutales  $\phi$  experimentales se muestran en la tabla 3 comparándolos con los teóricos obtenidos del programa *eje-Z*.

**Tabla 1.** Parámetros estructurales del compuesto analizado

Compuesto	$\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$
Grupo Espacial Nro	123
Estructura	Tetragonal
Simetría	P4/mmm
Parámetros de Red <sup>4</sup>	$a=b= 3,8823\text{Å}$ ; $c = 11,6008\text{Å}$

**Tabla 2.** Coordenadas fraccionarias del compuesto  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$

Átomo	Z	Nº Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Ca(1)	20	1d	0,5	0,5	0,5	0,80
La(1)	57	1d	0,5	0,5	0,5	0,20
Ba	56	2h	0,5	0,5	0,171	0,60
Ca(2)	20	2h	0,5	0,5	0,171	0,20
La(2)	57	2h	0,5	0,5	0,171	0,20
Cu(1)	29	1 <sup>a</sup>	0,0	0,0	0,0	1,0
Cu(2)	29	2g	0,0	0,0	0,36	1,0
O(1)	8	2f	0,0	0,5	0,0	0,7
O(2)	8	4i	0,5	0,0	0,36	1,0
O(4)	8	2g	0,0	0,0	0,166	1,0



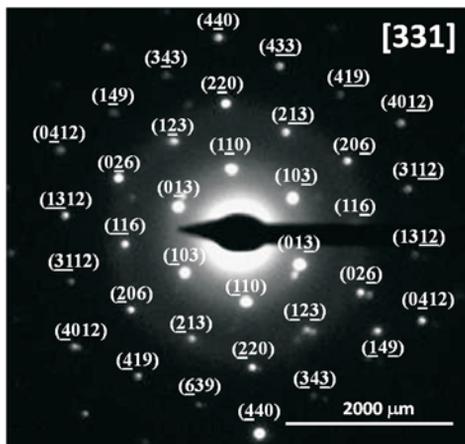
**Figura 2.** Patrón de difracción de electrones en una región monocristalina del óxido de cobre superconductor  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .

**Tabla 3.** Ángulos  $\phi$  experimentales y teóricos, planos  $hkl$  y eje de zona  $[uvw]$ .

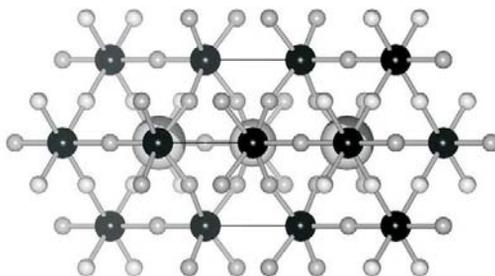
$\phi_{EXP}$	$\phi_{TEO}$	$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$	$[uvw]$
59,6°	59,87°	$10\bar{3}$	$01\bar{3}$	331
60,0°	60,07°	$10\bar{3}$	$1\bar{1}0$	331
60,0°	60,07°	$0\bar{1}3$	$1\bar{1}0$	331

Los planos  $(10\bar{3})$ ,  $(01\bar{3})$ ,  $(0\bar{1}3)$  y  $(1\bar{1}0)$  mostrados en la tabla 3 presentan un ángulo cercano a los 60 grados; estos planos, bosquejados en la figura 5, participan en la difracción de electrones así como el eje de zona correspondiente. El eje de zona que es perpendicular a dichos planos corresponde a la orientación cristalina  $[331]$ .

El indexado posterior de los demás puntos del patrón fue iniciado a partir de los planos cristalinos  $(1\bar{1}0)$  y  $(10\bar{3})$  que corresponden a los puntos 1 y 2, respectivamente, en la figura 3. El resultado final de la adición vectorial autoconsistente se muestra en la figura 3. Además, si examinamos con mayor detalle la simetría de los puntos de difracción de electrones de la figura 3, podemos observar que la simetría de patrón de difracción obtenido se encuentra relacionada con la simetría del arreglo de átomos (cationes) en la muestra cristalina<sup>7</sup>, como se ilustra claramente en la figura 4.



**Figura 3.** Indexación del patrón de difracción de electrones de la figura 6 con un eje de zona [331].



**Figura 4.** Estructura observada por el haz transmitido en la dirección [331] perpendicular a la hoja de papel para el compuesto  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .  
Relacionándose la simetría de la celda observada con la simetría de los puntos de la figura 3.

La intensidad difractada en una dirección particular es una función de las especies atómicas que están dispersando, y de la distribución atómica del cristal, la cual se verá afectada si existe una mezcla de cationes. Estos factores son conocidos como el factor atómico de *scattering*  $f_n$  y el factor de estructura  $F_{hkl}$ , respectivamente<sup>7</sup>. En la aproximación cinemática para la difracción de electrones, la intensidad del haz difractado está expresado por el módulo al cuadrado del factor de estructura:

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3)$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)} \quad (4)$$

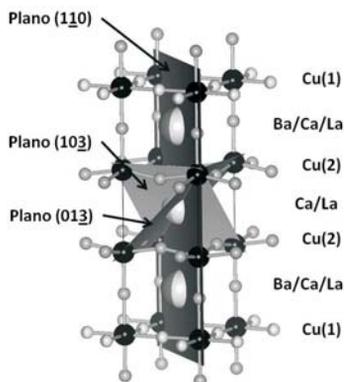
donde  $hkl$  el plano reflector,  $(x,y,z)$  la posición del  $n$ -ésimo átomo en la celda unitaria. La intensidad relativa de las reflexiones observadas  $(10\bar{3})$ ,  $(01\bar{3})$ ,  $(1\bar{1}0)$   $(0\bar{1}3)$  depende del dopaje y mezcla de los cationes Ca, La y Ba en la celda unitaria, pues la difracción de neutrones<sup>8</sup> revela que los átomos de Ca, Ba y La en la celda unitaria del compuesto están ocupando los sitios nominales de los átomos de lantano y bario. La ocupación de los sitios de Ba y La produce una aleatoriedad en los sitios de oxígeno en las cadenas metálicas de Cu(1)-O. Para la estructura laminar del  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ , los factores de forma de los siguientes planos  $(10\bar{3})$ ,  $(01\bar{3})$ ,  $(1\bar{1}0)$   $(0\bar{1}3)$  está determinado por las siguientes ecuaciones:

$$F_{10\bar{3}} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (1 \cdot x_n - 3 \cdot z_n)} \quad (5)$$

$$F_{01\bar{3}} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (-1 \cdot y_n + 3 \cdot z_n)} \quad (7)$$

$$F_{01\bar{3}} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (1 \cdot y_n - 3 \cdot z_n)} \quad (6)$$

$$F_{1\bar{1}0} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (1 \cdot x_n - 1 \cdot y_n)} \quad (8)$$



**Figura 5.** Representación de los planos  $(1\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{3})$  y  $(01\bar{3})$  en la celda unitaria del  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Las magnitudes del factor atómico de *scattering* del bario y lantano son semejantes pero, además, son aproximadamente tres veces la del calcio, dos veces la del cobre y siete veces la del oxígeno. Como ejemplo la ecuación (9) describe de forma explícita el factor de estructura

del plano ( $10\bar{3}$ ); éste se encuentra determinado por la siguiente ecuación (se ha utilizado información de la tabla 2):

$$\begin{aligned}
 F_{10\bar{3}} = & 1(0.80)f_{Ca}e^{2\pi i.(0.5-3(0.5))} + \\
 & + 1(0.20)f_{La}e^{2\pi i.(0.5-3(0.5))} + \\
 & + 2(0.60)f_{Ba}e^{2\pi i.(0.5-3(0.5))} + \\
 & + 2(0.20)f_{Ca}e^{2\pi i.(0.5-3(0.171))} + \\
 & + 2(0.20)f_{La}e^{2\pi i.(0.5-3(0.171))} + \\
 & + f_{Cu}[1 + 2e^{2\pi i.(-3(0.36))}] + \\
 & + 4f_{O(2)}e^{2\pi i.(0.5-3(0.36))} + \\
 & + 2f_{O(4)}e^{2\pi i.(-3(0.166))} + \\
 & + 1(0.7)f_{O(1)}e^{2\pi i.(0)}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Con mayor peso específico en el factor de estructura son el bario y el lantano, pues el bario y el lantano presentan mayor número atómico, 56 y 57, respectivamente, que el resto de cationes, calcio (20) y cobre (29). Con este hecho en mente, de la ecuación (8) podemos expresar que los puntos de difracción de la figura 3 son claramente descritos por los sitios atómicos de bario y lantano.

Como corolario podemos decir que es posible obtener información adicional en el patrón de difracción. Primero, la combinación de imágenes electrónicas con la información de difracción permite la identificación de características cristalográficas de partículas de segunda fase, dislocaciones y defectos planares. Segundo, debido a que todas las estructuras periódicas pueden difractar, tales fenómenos como arreglo de dislocaciones en las interfases, arreglos de fronteras antifase en materiales ordenados y arreglo periódico de precipitados, como en microestructuras espinodales, todas dan aparición a los efectos de difracción en el patrón que pueden ser discernidos y cuantitativamente interpretados.

### CONCLUSIONES

El microscopio electrónico de transmisión es la herramienta más versátil para el estudio de nuevos materiales a escala nanométrica. Es rutinario un análisis cristalográfico, vía la indexación del patrón de difracción de electrones, y el análisis químico mediante EDAX.

La longitud de onda de un electrón acelerado en un microscopio electrónico por transmisión es muy pequeña comparada con la radiación utilizada en los experimentos de difracción de rayos-X. En consecuencia, el radio de la esfera *Ewald* es mayor en la difracción de electrones que en la difracción de rayos-X, por lo cual el experimento de difracción puede revelar más puntos en el patrón de difracción.

Los planos ( $10\bar{3}$ ), ( $01\bar{3}$ ), ( $0\bar{1}3$ ) y ( $1\bar{1}0$ ) mostraban un ángulo azimutal cercano a los 60 grados. El eje de zona correspondiente a dichos planos es el [331]. Además, la simetría de patrón de difracción de electrones obtenido se encuentra relacionada con la simetría del arreglo de átomos en la muestra cristalina.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el invaluable apoyo económico brindado bajo el proyecto de investigación número 070701041 A la Universidad de Cambridge (Reino Unido) por el uso del microscopio electrónico de transmisión, y a la Universidad de Cádiz (España) por el uso del servidor para el programa *eje-Z*.

### BIBLIOGRAFÍA

1. J.C. González y A. Osorio. Modelo del enlace de valencia aplicado al superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Rev. Soc. Quím. Perú.* **74** (2008) 298–302.
2. J. Jorgensen, M. Beno, D. Hinks, L. Soderholm, K. Volin, R. Hitterman, J. Grace, I. Schuller, C. Segre, K. Zhang, M. Kleeflish. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608–3616.
3. B. D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Chapter 4, page 107. Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1978.
4. J. Feijoo, A. Osorio, Á. Bustamante, L. De Los Santos V., A. Castro, M. Carhuancho, R. Aguirre. Caracterización del cerámico superconductor  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  obtenido por el método sol-gel. *Rev Soc Quím Perú* **73** (2007) 208–214.
5. Grupo de estructura y química de nanomateriales. Departamento de Ciencia de Materiales, Ing. Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. España. [http://www2.uca.es/dept/cmat\\_qinor/catalisis/software.htm](http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/catalisis/software.htm).
6. Software VICS-II [http://www.geocities.jp/kmo\\_mma/crystal/en/download-vics.html](http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/download-vics.html).
7. R. F. Egerton. Physical principles of electron microscopy. Chap. 4, pag. 93. Ed. Springer Science. 2005.
8. V.P.S. Awana, O. Lima, S. Malik, W. Yelon, and A. Narlikar. Structural and superconducting properties of  $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_7$  system: a neutron diffraction study. *Physica C* **314** (1999) 93–97.