

00523
15



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio teórico - experimental del sistema
superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$

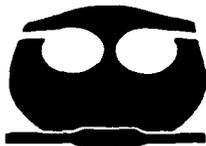
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

PRESENTA

CARLOS COSIO CASTAÑEDA



MÉXICO D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION DISCONTINUA

Jurado asignado:

Presidente Prof. PILAR RIUS DE LA POLA
Vocal Prof. ALBERTO ALARCÓN DÍAZ
Secretario Prof. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
1er. Suplente Prof. MA. DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA
2do. Suplente Prof. FERNANDO COLMENARES LANDIN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

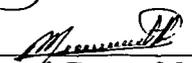
Laboratorio B103, Química Física de Sólidos.
Depto. de Química Física Teórica.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR DE TESIS:



Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.

SUPERVISOR TÉCNICO:



Dr. Miguel Castro Martínez.

SUSTENTANTE:



Carlos Cosío Castañeda.

2

Quiero dedicar, con gran orgullo y satisfacción, este trabajo a mis padres y hermana por el apoyo incondicional que me brindaron para hacer posible que este sueño se cumpliera. Es por ustedes.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Carlos Casio Castañeda

FECHA: 26-11-03

FIRMA: [Firma manuscrita]

Le doy las gracias a mi Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por el hospedaje que me dieron. A los laboratorios de rayos X para polvos de la USAI, dirigido por Cecilia Salcedo. Al Dr. Miguel Castro Martínez, al Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy, y al Dr. Francisco Morales Leal, por las aportaciones a esta tesis.

Le agradezco, en forma de homenaje, a todos aquellos profesores que me formaron durante mi proceso educativo. Y en especial al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por la confianza y amistad que me otorgó durante todo este tiempo.

Esta tesis está dedicada a todos los miembros de mi familia que me apoyaron y orientaron.

De manera particular quiero agradecer a los amigos que estuvieron conmigo en las buenas y las malas; gracias carnalitos: Adrian (Motas), Daniel (Hidalgo), Daniel (Iguana), Miguel (Peje).

A mis hermanos de la ZONA DEL TERROR por las horas de apoyo, estudio y distracción que me otorgaron. En especial, al honorable:

ESCUADRÓN DE LA MUERTE

Adicionalmente, les doy las gracias a mis hermanas del alma Cristina y Jimena por el apoyo, los consejos y la amistad que me brindaron.

Para todas las personas que nunca creyeron que lo lograría.

Índice

CAPÍTULO 1- Introducción.	1
CAPÍTULO 2- Antecedentes.	
2.1- El fenómeno de la superconductividad.	3
2.2- Superconductores de alta temperatura de transición.	5
2.2.1- Propiedades estructurales.	6
2.2.2- Propiedades físicas.	
2.2.2.1- Propiedades eléctricas.	8
2.2.2.2- Propiedades magnéticas.	9
2.2.3- Propiedades químicas.	10
2.3- Los superconductores de cobre-rutenio.	12
2.3.1- Características estructurales.	12
2.3.2- Propiedades físicas.	13
2.3.3- Síntesis.	14
CAPÍTULO 3- Parte experimental.	
3.1- Síntesis de la muestra $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.	15
3.1.1- Síntesis de óxido de rutenio.	16
3.1.2- Síntesis por reacciones en el estado sólido.	16
3.1.3- Síntesis por reacciones con sales orgánicas.	17
3.1.4- Síntesis por medio de la generación de un intermediario.	18
3.2- Caracterización estructural.	19
3.3- Análisis eléctrico.	19
3.4- Estudio de las propiedades magnéticas.	20
3.5- Tratamiento teórico.	21

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 4- Resultados.

4.1- Síntesis del óxido de rutenio.	25
4.2- Síntesis por reacciones en el estado sólido (tratamiento en aire).	26
4.3- Síntesis por reacciones en el estado sólido (tratamiento a diferentes atmósferas).	27
4.4- Síntesis por pirólisis de sales orgánicas (tratamiento en aire).	28
4.5- Síntesis por pirólisis de sales orgánicas (tratamiento en diferentes atmósferas).	29
4.6- Síntesis del intermediario.	31
4.7- Síntesis por medio del intermediario (condiciones atmosféricas de oxígeno).	31
4.8- Síntesis por medio de un intermediario (condiciones atmosféricas de nitrógeno).	33
4.9- Estudio magnético.	35
4.10- Estudio teórico.	36

CAPÍTULO 5- Discusión de resultados.

5.1- Aspectos relacionados con la síntesis.	
5.1.1- Síntesis del óxido de rutenio.	40
5.1.2- Síntesis del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ por estado sólido.	40
5.1.3- Síntesis del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ por propionatos metálicos.	41
5.1.4- Síntesis del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ por un intermediario.	42
5.2- Transporte eléctrico.	
5.2.1- Resistencia eléctrica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ obtenido por estado sólido.	43
5.2.2- Resistencia eléctrica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ obtenido en propionatos metálicos.	43
5.2.3- Resistencia eléctrica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ obtenido por un intermediario.	44

5.3- Aspectos estructurales.	
5.3.1- Análisis basado en el programa computacional Ca.R.Inc. Crystallography 3.	45
5.3.2- Análisis basado en el programa computacional Cerius 2.	46
5.4- Aspectos magnéticos.	49
5.5- Aspectos extraídos del estudio teórico.	52
CAPÍTULO 6- Conclusiones.	54
CAPÍTULO 7- Bibliografía.	56
CAPÍTULO 8- Apéndices.	
A- Datos cristalográficos de los sistemas cristalinos.	60

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN.

Desde hace noventa años aproximadamente se sabe que cuando ciertos compuestos, metales o aleaciones son enfriados a temperaturas suficientemente bajas es posible observar un cambio drástico en su comportamiento fisicoquímico, siendo el cambio en la resistencia eléctrica el más notable debido a la minimización de su valor hasta cero. Este peculiar fenómeno denominado superconductividad- ausencia total de resistencia al paso de un flujo eléctrico- generó un gran interés en las ramas científicas y tecnológicas del mundo.

En el ámbito científico permanece vigente el reto de la explicación completa de las propiedades eléctricas, estructurales y magnéticas, así como el correspondiente a la composición atómica de estos sistemas, incluyendo la interrelación entre las mismas propiedades.

El interés tecnológico se encuentra basado en las posibles aplicaciones que pueden tener estos materiales, tales aplicaciones abarcan desde el sueño de transporte eléctrico y mecánico sin disipación de energía hasta la fabricación de circuitos capaces de incrementar enormemente la capacidad y velocidad de los sistemas computacionales, todo esto a temperatura ambiente. La aplicación de los materiales superconductores está acotada por ciertas propiedades (T_c , H_{c2} y J_c), llamadas constantes críticas, representativas de los sistemas por lo cual una de las metas- conjuntamente con el campo científico- es la ampliación e incremento en sus valores para la utilización práctica.

Un ejemplo de las potencialidades tecnológicas que representan los materiales superconductores en el ámbito eléctrico es la disminución de la resistencia eléctrica en posibles sistemas aplicables en transmisión eléctrica, ya que metales como el cobre y el aluminio que son buenos conductores de electricidad, estos pierden alrededor del 20% de la energía transmitida en forma de calor.

En 1986, George Bednorz y Karl-Alex Müller, de los laboratorios IBM de Zurich, obtuvieron el compuesto $Ba_xLa_{2-x}CuO_4$ como la fase mayoritaria del sistema BaLaCuO con una temperatura de disminución en la resistencia eléctrica a 32 K; este descubrimiento acortó la brecha para la investigación de nuevos sistemas superconductores. Se sabe ahora que, en esencia, todos los nuevos cupratos sintetizados tienen la peculiaridad de presentar planos de cobre (CuO_2) en forma alternada en la dirección del eje c de su celda representativa. Años después, en 1995, el alemán Ludwig Bauernfeind sintetizó y analizó una serie de compuestos que consisten en planos de CuO_2 y capas de RuO_2 , $RuSr_2LnCu_2O_8$ (Ru-1212) y $RuSr_2(Ln_{1-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$ (Ru-1222) ($Ln = Sm, Eu$ y Gd), encontrando que el fenómeno superconductor se expresaba a una temperatura de 35 K [1]. Bauernfeind sólo estudio el carácter eléctrico del sistema dejando de lado el hecho que en realidad estos compuestos forman parte de una serie más amplia de compuestos que hacen la serie de Ruddlesden-Popper del tipo $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$. Como muchos de los compuestos de rutenio, estos sistemas exhiben propiedades ferromagnéticas, pero las investigaciones del neozelandés J. L. Tallon dieron a conocer la coexistencia entre el fenómeno superconductor y el magnético, abriendo una nueva rama en el estudio de los cupratos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

superconductores [2-4]. Los compuestos de esta familia tienen el atractivo especial de que en ellos se presenta un fenómeno que se tenía por comprendido, esto es, que el orden magnético se superpone al estado superconductor y lo anula. Ahora se sabe, con las nuevas familias de borocarburos de tierras raras, que el fenómeno es mucho más complejo de lo que se esperaba y que la gran variedad de comportamientos electrónicos con sus respectivas interacciones representan fenómenos fisicoquímicos que no habían sido previamente anticipados.

Los reportes en la literatura científica que tratan de este sistema superconductor hacen pensar que la ruta de síntesis es más bien una cuestión oscura y que los resultados obtenidos en las determinaciones de sus propiedades físicas dependen marcadamente de la calidad de las muestras. Son muy pocos los laboratorios en el mundo que han tenido éxito al reproducir químicamente estos sistemas y existen aun los reportes que dan cuenta de la inexistencia de transición superconductor en sistemas de rutenio [4, 5]

En el presente trabajo nos proponemos conseguir el compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$; se tratará primero la síntesis convencional de reacción en estado sólido. Se propondrá una técnica de síntesis que implica mezclado íntimo de los reactantes y finalmente se recurrirá a una ruta alternativa de síntesis que implica la utilización de un intermediario. Se comparará la calidad de los productos obtenidos, en términos de la temperatura crítica superconductor y el comportamiento eléctrico como función de la temperatura.

Los objetivos que nos planteamos son:

- Estudiar rutas sintéticas de materiales sólidos y observar que método nos brinda una mejor pureza de fase con las propiedades buscadas.
- Analizar los comportamientos estructural, eléctrico y magnético de un sistema que presenta la complejidad de transición magnética y superconductor.
- Comprender el comportamiento eléctrico de un superconductor así como las fases que pueden alterar el mismo comportamiento.
- Realizar un estudio teórico con fines de comprensión del sistema con la finalidad de poder describir las propiedades involucradas.

En el capítulo 2 se hace una reseña del fenómeno superconductor para los sistemas clásicos y se hace una breve presentación de las particularidades que muestran los sistemas a base de cobre, entre los cuales incluimos a los mismos rutenocupratos.

En el capítulo 3 se describen los detalles de las rutas sintéticas elaboradas durante el presente trabajo; mostrándose en el capítulo 4 los resultados obtenidos.

El capítulo 5 proporciona el análisis de los resultados.

Finalmente se presentan las conclusiones en el capítulo 6 y la bibliografía consultada en el capítulo 7.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES.

2.1- El fenómeno de la superconductividad.

El fenómeno de la superconductividad, definido como la conducción perfecta de corriente eléctrica y blindaje total a campos magnéticos, fue descubierto por Gilles Holst, quien era miembro del equipo de investigación del holandés Heike Kamerlingh Onnes en el año de 1911 [6].

Para iniciar el estudio de la superconductividad fue indispensable que se desarrollara la técnica de licuefacción de gases para poder enfriar los materiales a temperaturas críticas, pues para el año de 1870 sólo era factible enfriar sistemas aproximadamente a 100 K. Esto cambio cuando en 1877 el científico francés Caillietet logró obtener oxígeno líquido a una temperatura de 90.2 K y seis años después se licuó el nitrógeno a 77.4 K. Para el año de 1889 Sir James Dewar logró obtener hidrógeno líquido a una temperatura de 20.4 K abriendo la posibilidad de obtener helio líquido; esto es logrado en el año de 1908 por H. K. Onnes a un temperatura de 4.2 K [7]. Ya con la posibilidad de enfriar la materia a temperaturas cercanas al cero absoluto, la comunidad científica se dedicó a contemplar y analizar las propiedades y características de materiales como una función de la temperatura. La finalidad del grupo de investigación del holandés Onnes era la de estudiar el comportamiento de la resistividad eléctrica de los metales conocidos, encontrando que el mercurio presentaba una disminución abrupta de la resistencia cuando se llegaba a una temperatura de 4.22 K [8].

Las teorías existentes en esos tiempos sobre el comportamiento eléctrico de los metales al disminuir la temperatura se encontraban en un estado rudimentario, pues se consideraba que probablemente el comportamiento se expresaba de manera continua como se muestra en la figura 1, sin ser éste corroborado experimentalmente hasta entonces.

El comportamiento descrito en la curva A ocurriría si la resistencia eléctrica se debiera completamente a la dispersión que los electrones sufrían por las vibraciones de la red cristalina. El descrito en la curva B podría ocurrir debido a las dispersiones de los electrones si las impurezas que estuviesen presentes fuesen importantes. El observado en la curva C se produciría si los electrones de conducción, esto es, los electrones libres de moverse por el metal, disminuyeran rápidamente al disminuir la temperatura. Esto último se basaba en el pensamiento de que al disminuir la temperatura y la energía de movimiento de los electrones, estos pudieran ir quedando atrapados alrededor de los iones en el metal (modelo del gas de electrones). Pero las investigaciones de H. K. Onnes y G. Holst mostraron que la resistividad no disminuía de manera continua, como se indica en la curva A; además se demostró que este comportamiento no se alteraba al introducir impurezas en la muestra de mercurio, como se planteaba en la curva B; con lo cual estos estudios demostraron que existía un nuevo estado del mercurio en el cual no había resistividad eléctrica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

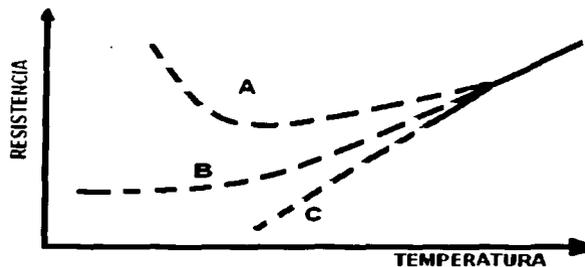


FIGURA 1. Posibles comportamientos del valor de la resistividad eléctrica de un metal al disminuir su temperatura.

El nuevo descubrimiento sobre el comportamiento eléctrico del Hg a bajas temperaturas, generó la intensa búsqueda de esta nueva propiedad, inicialmente se estudiaron los metales en su estado elemental, tabla 1, encontrando que la mayoría de los metales presentaban cierto valor de temperatura crítica, figura 2. Para la época de 1950 los estudios de Bern Matthias sobre aleaciones superconductoras de estructura tipo A-15 (sistemas con estequiometría de A_3B , donde A es un metal de transición y B un elemento semiconductor o metal de los grupos XIII o XIV), permitieron generar una regla que describe el posible valor de la temperatura a la cual la resistencia vale cero como función del número de electrones de la capa de valencia de los metales constituyentes de la aleación. Las aleaciones estudiadas hasta entonces no representaron un gran avance, pues para determinar su temperatura crítica era necesario seguir enfriando con helio líquido; la aleación entre germanio y niobio (Nb_3Ge) presentó un valor de temperatura crítica de 23.2 K, siendo el compuesto con mayor temperatura crítica hasta el año de 1986- año en el que se descubrieron los cupratos superconductores [9,10].

TABLA 1. Temperaturas críticas y año de descubrimiento de elementos que presentan superconductividad.

Elemento	Temperatura crítica, T_c (K)	Año del descubrimiento
Mercurio	4.15	1911
Estaño	3.69	1913
Plomo	7.26	1913
Tantalio	4.38	1928
Niobio	9.20	1930
Aluminio	1.14	1933
Vanadio	4.30	1934

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

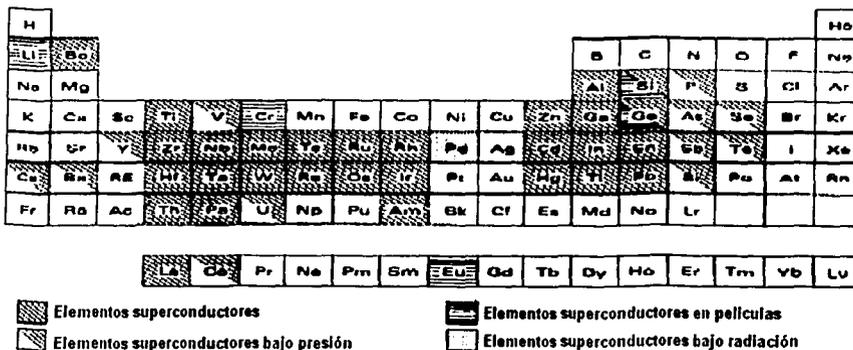


FIGURA 2. Elementos superconductores en el sistema periódico.

2.2- Superconductores de alta temperatura de transición.

Los superconductores de alta temperatura crítica fueron descubiertos por Georg Bednorz y Alex Müller en 1986, cuando reportaron que una fracción del sistema LaBaCuO presenta una temperatura crítica aproximada a los 30 K. El descubrimiento de este superconductor cuestionó el modelo descrito por J. Bardeen, L. N. Cooper y R. Schrieffer en 1957 [9]- denominado modelo BCS por las iniciales de los apellidos de sus autores- el cual predecía que la temperatura máxima de transición que podría presentar un material superconductor era de 25 K. Hasta antes del material de Bednorz y Müller se consideraba que con el modelo BCS y los trabajos de Abrikosov el fenómeno de la superconductividad se encontraba descrito de una manera apropiada y satisfactoria para el comportamiento más típico de este fenómeno.

El modelo BCS se encuentra basado en la suposición de la existencia de un potencial atractivo entre dos electrones, tal consideración se encuentra fundamentada por los trabajos realizados por Frölich sobre el efecto isotópico de conducción y los trabajos del mismo Cooper sobre electrones superconductores. En el modelo se describe como el efecto superconductor no sólo depende de los electrones de conducción sino que también es dependiente de las vibraciones de la red cristalina (fonón). A partir de estas consideraciones se generó la existencia de los pares de Cooper, que son interacciones entre un par de electrones que a pesar de presentar repulsión del tipo Coulombiana se atraen a si mismos por causa del llamado "acoplamiento electrón-fonón", es decir, existe una polarización de la red cristalina, debido al paso de un electrón, que ocasiona que los iones con carga positiva sean desplazados discretamente de su posición original, figura 3, generando una nube positiva alrededor del electrón y así al pasar instantáneamente otro electrón, éste siente una atracción por el electrón causante de la polarización, generándose un par de Cooper, que es considerado el causante del fenómeno de la superconductividad [7].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

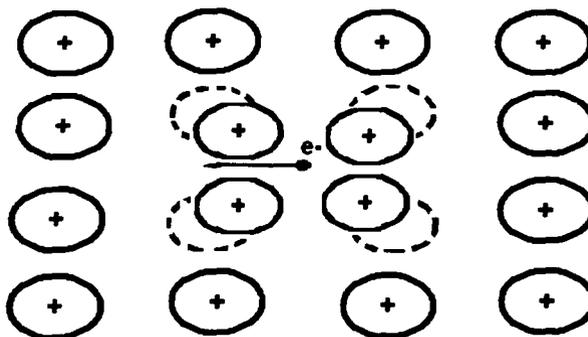


FIGURA 3. Polarización de la red cristalina (fonón) causado por el flujo de un electrón.

La descripción cuántica del modelo BCS no corresponde con la finalidad de esta tesis, baste decir que explica de manera adecuada los siguientes fenómenos en un sistema superconductor a bajas temperaturas [9]:

- La transición de fase de 2º orden a una temperatura crítica.
- El efecto Meissner-Oschenfeld.
- El efecto asociado a la conductividad infinita.
- El efecto isotópico.
- La variación exponencial de la contribución electrónica al calor específico cercano a la temperatura de 0 K.

El descubrimiento del superconductor de Bednorz y Müller inició una nueva búsqueda de materiales compuestos por óxidos metálicos; esta nueva línea de investigación generó una cantidad muy grande de nuevos materiales que presentan en común al óxido de cobre; a partir de estos materiales se generó una nueva familia denominada cupratos de altas temperaturas de transición superconductor (HTSC). Estos materiales presentan características específicas que serán descritas a continuación de una manera breve y con la finalidad de facilitar el entendimiento de éstas, se clasificarán en propiedades estructurales, físicas y magnéticas.

2.2.1- Propiedades estructurales.

La estructura espacial del conjunto de átomos que se ordenan en los cupratos superconductores puede ser entendida con base en la estructura de la perovskita. En particular, el sistema que hemos estudiado, puede entenderse de una manera general como el de tres perovskitas $-ABO_3-$ que se encuentran apiladas en la dirección c , con la característica de que la perovskita central es deficiente en oxígeno, figura 4.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La estructura de la figura 4 corresponde a una triple perovskita (CaTiO_3) con deficiencia de oxígeno en la perovskita central, ocasionando que los átomos de Ti que se encuentran en la posición correspondiente a la perovskita deficiente presenten una disposición espacial de pirámide cuadrada, mientras que los átomos de Ti de la parte superior e inferior de la perovskita son octaédricos.

Extrapolando a los sistemas de cupratos, puede observarse que los planos de cobre (CuO_2) se encuentran mediados por un plano generado por el átomo central (normalmente de transición interna) con un posterior apilamiento de planos de geometría octaédrica correspondiente a los átomos considerados como complementarios- átomos alcalinotérreos- del material superconductor. Los planos superior e inferior de la celda están constituidos por cobre o bien otro tipo de átomos como en el caso de los rutenocupratos.

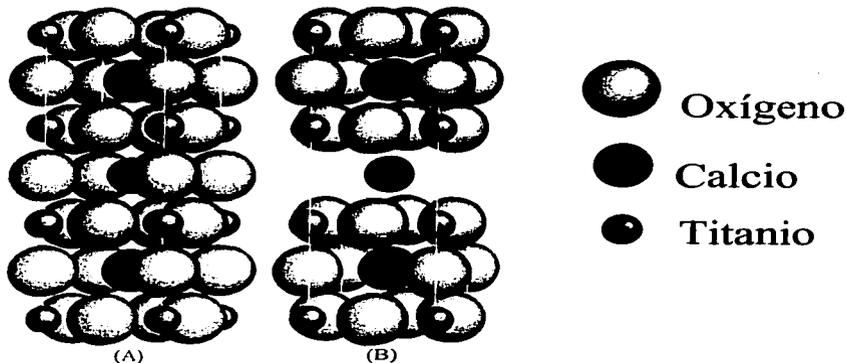


FIGURA 4. Arreglo espacial de la estructura tipo perovskita basada en tres celdas unitarias de perovskita tipo A. (A) estructura saturada con oxígeno, (B) estructura deficiente de oxígeno.

En este tipo de estructuras, más aún en las de la perovskita defectuosa en oxígeno, podría anticiparse cierta clase de anisotropía, que a su vez conferiría cierto grado de bidimensionalidad en las propiedades físicas; precisamente esto, brindaría una de las características distintivas a los cupratos, que en general, son referidos como de baja dimensionalidad en las propiedades de transporte de carga y conductividad térmica [8,11].

2.2.2- Propiedades físicas.

Las propiedades físicas que aquí consideramos pueden clasificarse en dos tipos: eléctricas y magnéticas. Las propiedades eléctricas son aquellas en las que se ve involucrado un transporte de electrones o bien el mecanismo del mismo, siendo las más notables: el efecto Josephson, el transporte de carga, las propiedades críticas y los pares de Cooper (la distancia existente entre los electrones es conocida como

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

longitud de coherencia). Las propiedades magnéticas involucran la respuesta del material ante un campo magnético externo, siendo éstas: el efecto Meissner, el campo crítico y el estado de vórtice. De las propiedades antes mencionadas (efecto Meissner y longitud de coherencia) se puede generar una clasificación en éstos nuevos materiales, definiéndolos como superconductores tipo I y tipo II. Es necesario aclarar que esta clasificación es aplicable a todos los sistemas superconductores y no solo a los HTSC. La explicación de esta nueva clasificación se mencionará después de la descripción de las propiedades físicas [9, 12].

2.2.2.1- Propiedades eléctricas.

El efecto Josephson.

Aunque este fenómeno ha encontrado diferentes formas de aplicación de los materiales en estado superconductor, el comportamiento Josephson es interesante porque describe la manera en la cual se manifiesta el movimiento de los electrones en el estado superconductor. A partir de este fenómeno se establece una de las características de los materiales en el estado superconductor será considerado como una propiedad del sistema. Este hace referencia a la capacidad de conservar la propiedad superconductor cuando se incrusta un fragmento de material aislante entre dos materiales superconductores; esta característica tiene fundamento en los experimentos realizados por Ivar Giaever sobre el efecto túnel que explica lo siguiente: si se tiene un potencial repulsivo y un electrón se dirige hacia él con una energía menor a la de la barrera de potencial, por mecánica clásica, el electrón saldrá dispersado debido a la presencia de esta barrera de potencial. Sin embargo, en el tratamiento de la mecánica cuántica, la partícula en movimiento tiene asociada una onda que permite decir que, cuando la barrera de potencial es pequeña, tal partícula tiene una probabilidad distinta de cero y no despreciable de pasar a través de ella; aún cuando la energía de la barrera sea mayor que la de la partícula. Con este principio, en 1962, Brian Josephson experimentó con uniones de dos superconductores y una película aislante entre ellos, encontrando que se producía una conducción espontánea; a lo que se le llamó efecto Josephson de corriente directa. Además de que cuando esta conducción no se daba de manera espontánea era posible aplicar un voltaje alternante, capaz de provocar inductancia y resistencia en la unión, fluyendo la corriente alterna: efecto Josephson de corriente alterna [9,13].

Portadores de carga.

La generación de portadores de carga se encuentra ligada al mecanismo de conectividad eléctrica y se hace referencia a la existencia de vacantes o huecos en la estructura cristalina del material, generando con esto una mayor posibilidad de transferencia de carga dentro del sistema; la generación de defectos electrónicos en los cupratos superconductores se lleva a cabo por la sustitución de átomos divalentes por átomos trivalentes y viceversa.

La resistividad.

La resistividad (ρ) puede medirse a lo largo de la dirección c ó en el plano generado por las direcciones a y b , ésta última es cuantitativamente menor a la correspondiente en la dirección c . Esta propiedad es dependiente de factores externos como la temperatura e internos como la composición y perfección de la estructura cristalina de la muestra [14].

Corriente crítica.

La corriente crítica (J_c) es definida a la temperatura de 0 K y es la máxima densidad de corriente que soporta un material superconductor antes de que se alcance el estado normal (efecto Silsbee). La

explicación de la destrucción del estado superconductor se asocia a la creación de un campo magnético que se genera debido al flujo de carga.

Longitud de coherencia.

La longitud de coherencia (ξ) es la distancia existente entre los electrones que forman un par de Cooper, siendo mucho mayor que la distancia existente entre los enlaces atómicos. El valor de la longitud de coherencia es dependiente a cada material debido a su estructura y composición [9].

2.2.2.2- Propiedades magnéticas.

El efecto Meissner es uno de los más descriptivos, visualmente, de la superconductividad (en alta temperatura) ya que físicamente el material "levita" cuando se producen corrientes de superficie. Este efecto fue reportado por los alemanes W. Meissner y R. Ochsenfeld en el año de 1933 y consiste en la expulsión del campo magnético externo del interior del material, tal efecto se logra por debajo del valor de la temperatura crítica. La explicación de tal fenómeno se encuentra en una inducción electromagnética por causa de la formación de corrientes de superficie cuyo campo magnético asociado se opone a las variaciones en el campo magnético externo (Ley de Lenz), esto significa que se exhibe un diamagnetismo perfecto [14, 15].

El campo crítico (H_c) definido a 0 K es la máxima intensidad del campo magnético externo aplicado a un un material antes de perder su característica superconductor. El diagrama que describe la influencia del campo externo en el estado superconductor varía en función del tipo de material en estudio; para los materiales del tipo I se presenta un solo valor de H_c pero para los materiales del tipo II existen dos valores de H_c denominados superior (H_{c2}) e inferior (H_{c1}), figura 5, entre los cuales se genera un estado mixto que carece del diamagnetismo total [13].

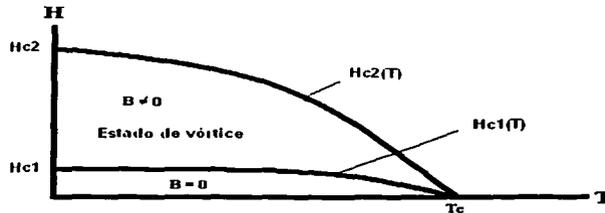


FIGURA 5. Diagrama del comportamiento magnético respecto a la temperatura para un superconductor tipo II.

El estado de vórtice o estado mixto se genera cuando el valor del campo magnético externo cae dentro de la región acotada por H_{c1} y H_{c2} . Aquí, las líneas de campo magnético penetran parcialmente en el material en forma de líneas de flujo denominadas vórtices. En función de la temperatura y los valores del campo externo, existe la posibilidad de que estos vórtices desarrollen un orden particular que en un

tiempo se pensó que sólo podrían ser de hexágonos, ahora se sabe que también los hay en forma de otras pocas figuras geométricas [14]. En este estado mixto puede existir una generación de resistencia al flujo de corriente debido a un voltaje (fuerza de Magnus) dependiente de la existencia de impurezas en el material y de la periodicidad cristalina del mismo; la disminución de ésta resistencia es posible por medio de la formación de vacantes cristalinas, agregados de fases no superconductoras, fallas de apilamiento de red, etc. Siendo la imperfección del cristal un modo de anclaje del vórtice [9, 13, 15].

2.2.3- Propiedades químicas.

La preparación de los materiales superconductores de altas temperaturas encuentra considerables dificultades ocasionadas por la complejidad en la estructura y composición química. La síntesis de una fase homogénea que sea causante de la superconductividad resulta simple y rápida para algunas de las primeras familias reportadas ($\text{LaBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, etc.), sin embargo, para otras familias los métodos convencionales de síntesis de HTSC pueden ser ineficientes debido a la formación espontánea de otras fases (impurezas). De tal manera que las propiedades y características químicas que tienen acción sobre los superconductores son la deficiencia con respecto al oxígeno y/o cationes (por sustitución o pérdida) y la carga neta de los átomos de cobre (grado de homogeneidad química). La dinámica de explicación de las características antes mencionadas se realizará de manera individual a pesar de existir un estrecho vínculo entre ellas [17-21].

Los superconductores constituidos por óxidos son deficientes en oxígeno en el sentido de que algunos o muchos de los sitios cristalográficos del enrejado asignados al oxígeno son vacantes. La deficiencia del oxígeno es un factor crítico en la determinación de las características de conducción y se asocia comúnmente a los estados de valencia de los átomos de cobre. Las pérdidas pequeñas de oxígeno disminuyen la valencia media del cobre mientras que las extracciones grandes de oxígeno pueden cambiar apreciable la coordinación de cobre, esto será detallado en el estudio de valencia de sendos átomos. Cuando el oxígeno se pierde durante la preparación de la muestra, los parámetros de enrejado (a, b, y c) tienden a cambiar de una manera regular ocasionando un cambio estructural considerable, un ejemplo es el cuprato $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que es tetragonal por debajo de 620°C pero a 700°C ocurre una transición de fase cristalina, pasando a una geometría ortorrómbica con la pérdida de átomos de oxígeno. Para la perovskita completa de la fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, el número máximo de átomos de oxígeno es de 9, esto significa que aun la muestra oxigenada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que tiene una temperatura de transición de $\sim 92\text{ K}$ es una estructura con defectos de oxígeno. La mínima estequiometría para este sistema se consigue en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ [44].

La sustitución de metales de transición interna por metales alcalinotérreos tiene una implicación directa sobre la temperatura de transición superconductor del cuprato, desde el incremento hasta el abatimiento de la misma, figura 6. En el caso de que la sustitución se lleve a cabo sobre los átomos de oxígeno sea por átomos de flúor o azufre las propiedades del material cambiarán de acuerdo con el sistema en estudio; como ejemplo tomemos el caso de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en el cual la sustitución por flúor genera $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$, logrando disminuir el número de vacantes de oxígeno, al mismo tiempo que se incrementa la concentración de portadores de carga (huecos electrónicos) e incrementando el valor de la T_c a 155 K [18]. El reemplazo total del oxígeno todavía no se ha alcanzado pero la sustitución parcial por flúor o azufre, no es necesariamente destructiva [18].

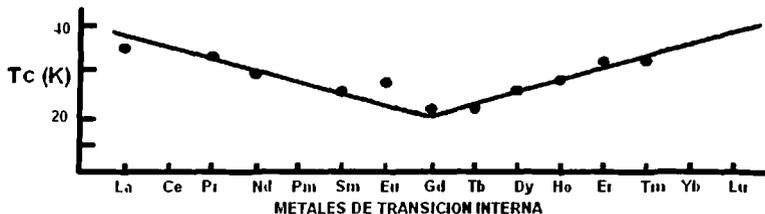


FIGURA 6. Variación de la temperatura crítica respecto a la variación del metal de transición interna dentro de un material superconductor del tipo cuprato.

El estado de oxidación del cobre es posible calcularlo si se asume que todos los iones de tierras de transición interna son trivalentes y que los iones alcalinotérreos son divalentes, encontrando que en los cupratos estequiométricos se presenta al cobre en un estado común de la valencia, o bien, como una mezcla de diferentes estados de valencia como es el caso del $YBa_2Cu_3O_7$. Cuando los iones de transición interna son sustituidos por cierta cantidad de un metal alcalinotérreo la carga del cobre cambia a un estado de valencia trivalente, si a esto le adicionamos una deficiencia en oxígeno denotada por δ , el cobre se conduce a un estado medio más bajo en la valencia.

La existencia de una mezcla de valencias ha ocasionado la formulación de modelos que relacionan el estado del cobre con la superconductividad, de manera general: 1) el modelo de enlace de valencia postula que los pares de electrones en los iones adyacentes de Cu^{2+} son inmóviles (localizados) produciendo un estado aislante; 2) el modelo excitatorio confía en una transferencia virtual de la carga entre el cobre y el oxígeno para ligar los pares de Cooper. Algunas otras explicaciones se basan en la preferencia del cobre para el estado de valencia Cu^{2+} , la óxido-reducción del Cu^{2+} en Cu^+ y Cu^{3+} , la transferencia de carga que puede ocurrir entre Cu^+ y Cu^{2+} o entre Cu^{2+} y Cu^{3+} o en la fluctuación que ocurre en los planos CuO_2 entre el $Cu^{2+}-O^{2-}$ y Cu^+-O^- [18]. Lo cierto es que no existe un modelo único que explique la relación entre la superconductividad y la valencia de cobre.

En cuanto a la clasificación generada a partir de las propiedades antes descritas, longitud de coherencia y longitud de penetración, podemos decir que se considera un superconductor del tipo I aquél que presenta una longitud de penetración menor que la correspondiente longitud de coherencia ($\lambda \ll \xi$); siendo los superconductores tipo II aquellos en los cuales los valores de estas propiedades están invertidos con respecto a los materiales tipo I ($\lambda \gg \xi$). Los superconductores del tipo I presentan temperaturas de transición crítica muy bajas ~ 0.01 K a 10 K mientras que los valores de longitud de coherencia y de penetración van de varios miles a cientos de Å, respectivamente. Los superconductores del tipo II presentan temperaturas críticas elevadas y valores de la longitud de penetración de 100 hasta 100000 Å, mientras que los correspondientes a la longitud de coherencia son del orden de decenas de Å.

2.3-Los superconductores de cobre-rutenio.

Dentro de lo que se conoce como materiales superconductores de alta temperatura o cupratos superconductores, existe una división conocida como rutenocupratos que se basa en la sustitución atómica o desplazamiento de planos de cobre por átomos o planos de rutenio respectivamente. Ambas modificaciones afectan a la composición del material original, ocasionando la aparición de propiedades que no eran apreciadas en el compuesto original, entre éstas destaca la coexistencia entre propiedades magnéticas con el fenómeno superconductor. Tanto en la sustitución atómica como en el desplazamiento de los planos la estructura cristalina del compuesto no cambia la simetría de la celda unitaria, siendo los valores de los parámetros de celda la única variación; se conserva la estructura tipo perovskita, los detalles estructurales de la distribución del rutenio serán tratados adecuadamente a continuación [2, 22].

Los sistemas rutenio-cupratos presentan características estructurales, propiedades físicas y químicas diferentes a las que se observan en sus análogos de cobre, de tal manera que se presentaran de una manera particular.

2.3.1- Características estructurales.

Los rutenio-cupratos superconductores presentan una disposición espacial de triple perovskita tipo ABO_3 . En el caso del $RuSr_2GdCu_2O_8$ existe una capa intermedia entre las pirámides cuadradas de Cu-O que corresponde al metal de transición interna (Gd); en la parte superior del arreglo cristalino se observan octaedros de rutenio $[RuO_6]$, la perovskita asignada al átomo central- el metal de transición interna- es deficiente en oxígeno (están ausentes en el eje c) y los átomos del metal alcalinotérreo ocupan las posiciones complementarias dentro de las perovskitas superior e inferior, figura 7.

Otra forma de contemplar el arreglo espacial que adopta este tipo de materiales es como una capa de octaedros casi regulares de rutenio, RuO_6 , que se entrelazan a través de sus ápices con las capas piramidales cuadradas de cobre, CuO_5 , que a su vez se encuentran mediados por una capa de átomos de gadolinio y los átomos de estroncio que se encuentran situados entre los planos de rutenio y cobre. Es necesario hacer notar que la celda se distorsiona geométricamente, generando una rotación de todos los poliedros a 13° en c ocasionando una ampliación del ángulo de enlace Cu-O-Ru de 173° .

De una manera general, la estructura cristalina es similar a la que se contempla en los superconductores de cobre, como es el caso del $YBa_2Cu_3O_7$, en el cual se sustituye una capa de átomos de cobre con átomos de rutenio. Adicionalmente, es sustituido el itrio por gadolinio y el bario por estroncio conservándose la geometría espacial.



FIGURA 7. Estructura tipo perovskita del ruteno-cuprato de estroncio gadolinio, $RuSr_2GdCu_2O_8$.

2.3.2- Propiedades físicas.

Las propiedades de los sistemas de rutenio y cobre dependen en gran parte de la cantidad de cobre que es sustituida por rutenio; la sustitución del átomo de cobre ocasiona que el sistema adquiera propiedades que antes no se presentaban, debido a la adición de átomos con un diferente momento magnético.

La sustitución del cobre puede darse atómicamente o bien vía planos completos. La sustitución de los átomos de cobre por rutenio tiene un límite de "dopaje" dentro de cada sistema, por ejemplo: si al $Sr_2GdCu_3O_8$ le sustituimos átomos de cobre por rutenio ($Ru_xSr_2GdCu_{3-x}O_8$) se encontrará que el sistema presenta una fracción máxima ($x = 1.5$) donde se observa superconductividad [23], esto sugiere que la propiedad superconductor es una propiedad de bulo de una solución sólida. En el sistema anterior también es posible observar que cuando se tiene una sustitución equivalente a $x = 0.6$ se tiene un máximo en la temperatura crítica, $T_c = 72$ K [23]. Además es posible contemplar un comportamiento magnético para las muestras que han sido dopadas pero sin perder el efecto superconductor, de tal manera que se observa un aumento drástico en el momento magnético entre 160 K y 165 K debido al arreglo espacial de los iones rutenio [2]. Estructuralmente las muestras dopadas con rutenio presentan una geometría espacial similar a la del compuesto de origen- perovskita- pero con una variación en los parámetros de celda.

La sustitución de planos completos de cobre fue lograda por L. Bauernfeind en el año de 1995 [1] sobre el compuesto de Paul Chu ($YBa_2Cu_3O_7$) conocido como Y-123; la sustitución completa dio lugar a un sistema con un valor de temperatura crítica aproximadamente en 45 K y una transición ferromagnética a 133 K, este material es considerado el precursor de una nueva serie de compuestos en los que coexiste la superconductividad y el magnetismo. Este nuevo sistema se conoce como Ru-1212 y presenta la siguiente estequiometría: $RuSr_2GdCu_2O_8$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De manera general, en los rutenocupratos se presenta, además de la superconductividad, una transición magnética que se lleva a cabo de una fase ferromagnética hacia una fase antiferromagnética ocurriendo a temperaturas más altas que la de inicio de la transición superconductora, $T_{\text{CURIE}} = 170 \text{ K}$ y $T_{\text{C}} = 45 \text{ K}$. La explicación que se da a este comportamiento se basa en que los planos generados por los átomos de cobre son los causantes de la superconductividad, mientras que los formados por los átomos de rutenio se encargan del efecto magnético [23-25]. Esta capacidad de coexistencia entre el magnetismo y la superconductividad ha generado que se estudien gran variedad de fenómenos entre los que se encuentra la aparición de una fase de vórtice en la cual aparecen líneas de campo en el estado de equilibrio, incluso sin un campo magnético externo, produciéndose un efecto drástico sobre la curva de la magnetización y exhibiendo superconductividad sin el efecto de Meissner [2, 46, 47].

Otro fenómeno importante causado por la coexistencia magnetismo-superconductividad se lleva a cabo en la bicapa magneto-superconductora del compuesto, aunque la propiedad de superconductividad y el ferromagnetismo se encuentran separados en temperatura, trabajan recíprocamente vía campos magnéticos [45,46]. La discusión de éste comportamiento gira alrededor de los siguientes efectos, basados en una interpretación clásica y cualitativa de la interacción entre una región magnética y una capa diamagnética:

- El efecto de una capa superconductora en la estructura del dominio de una capa ferromagnética ocasiona la contracción en los dominios ferromagnéticos.
- El efecto del dominio de la capa ferromagnética en las características de transporte de la capa superconductora es el de crear acoplamiento débiles en la capa correspondiente y fijación de los vórtices presentes.
- La transición al estado mezclado de la capa superconductora inducida por la magnetización de la capa ferromagnética asociada con los planos de RuO.

La coexistencia del ferromagnetismo y la superconductividad hace posible una interacción entre los defectos topológicos (vórtices) de la superconductividad y los defectos ferromagnéticos (paredes de dominio y líneas de Bloch) produciendo un pronunciado efecto en características estáticas y dinámicas de estos materiales.

2.3.3- Síntesis.

Las primeras síntesis reportadas para los sistemas de rutenio y cobre fueron realizadas por L. Bauernfeind, W. Widder y H. F. Braun [1]. La síntesis descrita en la literatura hace referencia a reacciones en el estado sólido que se dividen en dos secciones, una de ellas corresponde a la reacción directa de los óxidos de rutenio, cobre y gadolinio con el carbonato de estroncio para generar el sistema superconductor; en la otra sección se generan reactivos intermedios con la finalidad de disminuir la formación de fases no deseadas. Otra forma de obtener el rutenocuprato es por medio de la formación de sales metálicas con ácidos orgánicos que son posteriormente calcinados.

CAPITULO 3.

PARTE EXPERIMENTAL.

3.1- Síntesis de la muestra $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

La síntesis del compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ se llevó a cabo por tres procesos diferentes: reacción en estado sólido, reacción de sales orgánicas y reacción por medio de un compuesto intermediario. La finalidad de realizar tres tipos de síntesis diversas es la de comparar la efectividad y reproducibilidad de las mismas, ya que uno de los principales problemas en la elaboración de este tipo de compuestos es la reproducción del comportamiento. La descripción de cada síntesis (reactivos, tiempos, condiciones atmosféricas y térmicas) para la obtención del compuesto se desarrollarán de manera individual.

Además del problema mencionado con anterioridad la síntesis del compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ presenta la problemática de la formación colateral de una fase que no puede ser controlada de manera precisa (SrRuO_3); la generación de ésta fase *in situ* provoca que el valor de la temperatura de transición superconductor se desplace a valores menores e inclusive se observe su ausencia total, debido a la expresión mayoritaria^[1] del comportamiento magnético del SrRuO_3 sobre el efecto superconductor del cuprato [26, 27]. Para iniciar el estudio sintético fue necesario elaborar óxido de rutenio (RuO_2) ya que se considera que la calidad del óxido de rutenio que se consigue comercialmente es muy diversa y consecuentemente lo será la calidad del producto. Esta dificultad "casi inherente" a las propiedades mismas del rutenio podríamos asociarla con los diversos estados de oxidación del Ru que están presentes en el óxido y a la estabilidad de los compuestos "parásitos" que forma (con OH, con CO_2 o con ambos). Tales dificultades las enfrentamos no sólo en la literatura sino en el laboratorio con muestras de diferente lote de óxidos de rutenio.

La síntesis del compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ representa una de las primeras dificultades a superar en el presente trabajo. De los reportes de la literatura sobre el tema, se sabe que las propiedades son fuertemente dependientes de la pureza de la fase y también se indica un especial cuidado en la secuencia de tratamientos térmicos de las muestras. El primer obstáculo a superar está relacionado con la aparición de compuestos magnéticos que son especialmente estables: SrRuO_3 y el Sr_2RuO_4 . Así pues, la obtención de una buena fracción de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ nos permitirá hacer una mejor caracterización del mismo y la comprensión de sus propiedades.

[1] La expresión "mayoritariamente" hace referencia al comportamiento magnético del SrRuO_3 , pues esta fase presenta una temperatura de transición superconductor a 1.5 K, con lo cual tiene además un comportamiento del tipo superconductor.

3.1.1- Síntesis de óxido de rutenio.

La obtención del óxido de rutenio IV, (RuO_2), a partir de tricloruro de rutenio pentahidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se logró por medio de la reacción de oxidación completa. Físicamente la transformación se puede observar por un cambio de color ya que el tricloruro de rutenio pentahidratado tiene una coloración amarillenta, mientras que el óxido de rutenio es de color azul marino muy intenso. La transformación del tricloruro de rutenio pentahidratado fue comprobada por análisis de difracción de rayos X de polvos, difractograma 1, observando la ausencia de señales correspondientes al reactivo. Para asegurarse su formación, los tiempos y temperaturas de exposición ante O_2 fueron ligeramente excedidas.

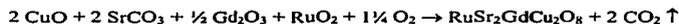
Experimentalmente se pesaron 23.7145 gramos de $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que fueron colocados en una navecilla de alta alúmina que se introdujo en una mufla tubular Carbolite 2416 para lograr el proceso de oxidación a 600°C en presencia de una atmósfera saturada en oxígeno (grado seco), el tiempo de oxidación que se requirió para la transformación del tricloruro de rutenio pentahidratado fue de 12 horas después del cual se enfría la muestra para su posterior uso. Una vez obtenido este óxido de rutenio, se mantuvo en condiciones de sequedad en vacío.



3.1.2- Síntesis por reacciones en el estado sólido.

La síntesis del estado sólido se basa en la mezcla estequiométrica de óxidos y/o carbonatos metálicos para su tratamiento térmico, logrando la formación de la fase en interés. Esta ruta sintética fue llevada en dos procesos diferentes, uno de ellos se realizó en condiciones atmosféricas de aire y el otro proceso se llevo a cabo en diferentes atmósferas, las temperaturas de calentamiento y los tiempos fueron los mismos. Desglosaremos de una manera detallada el trabajo experimental realizado para sendas formas sintéticas basadas en reacciones de estado sólido.

El primer proceso que se trató fue el concerniente a un tratamiento en atmósfera de aire para el cual fueron mezclados los siguientes reactivos: CuO , SrCO_3 , Gd_2O_3 y RuO_2 ; la mezcla se trató a 950°C por un periodo de 48 horas, después del cual se sometió a varios ciclos de molienda y sinterización con el propósito de homogeneizar la fase y mejorar el rendimiento de la reacción.



El material resultante se comprimió (empastillo) a $7 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$ y se trató térmicamente a 1050°C por 72 horas. Terminado el tiempo de sinterización el producto se dividió en dos partes para su análisis; a la primera se le sometió a difracción de rayos X, para lo cual se tuvo que moler la fracción de la pastilla tomada y en la otra fracción se observó el comportamiento de la resistencia respecto a la temperatura ($15\text{-}300 \text{ K}$) en un equipo de refrigeración de ciclo cerrado de Helio con un valor de corriente de 10mA .

En el proceso que abarca el tratamiento térmico a diferentes condiciones atmosféricas se mezclaron los óxidos antes mencionados en sendas cantidades; homogenizada la fase se inició un calentamiento a 1010°C en atmósfera de nitrógeno por un periodo de 20 horas, con el fin de minimizar la formación de la fase que se considera impureza (SrRuO_3); después se molió la muestra obtenida y empastillo (2 pastillas) para ser calentada a 1060°C en atmósfera de oxígeno en un periodo de 96 horas. Posteriormente una pastilla fue utilizada para el análisis del comportamiento de la resistencia con respecto a la temperatura

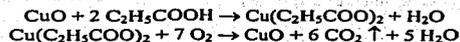
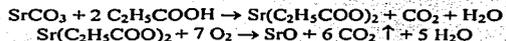
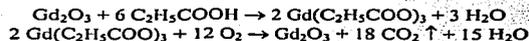
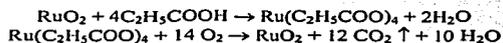
(15-300 K) y el análisis de difracción de rayos X; en este estudio se decidió someter la muestra nuevamente a un calentamiento en oxígeno- la razón se mencionara cuando se analicen los gráficos correspondientes- a 1050 °C por 24 horas, finalizado este tratamiento se estudió el comportamiento de la resistencia respecto a la temperatura (15-300 K).

3.1.3- Síntesis por reacciones con sales orgánicas.

La síntesis por medio de la elaboración de sales orgánicas consta de la reacción de un ácido orgánico, en este caso ácido propiónico, con óxidos y/o carbonatos metálicos formando sales metálicas que son calcinadas con el propósito de generar óxidos de grano más finos comparados con los obtenidos de la molienda directa, con lo cual se produce una mezcla más homogénea que propiciaría un abatimiento de la temperatura de síntesis y un mejor rendimiento y calidad del producto.

Este proceso sintético se trató de manera similar a la del estado sólido, ya que también se llevó a cabo la síntesis bajo dos condiciones atmosféricas: aire y combinación de atmósferas.

En ambas condiciones sintéticas se llevó a cabo la generación de las sales metálicas por medio de la adición de ácido propiónico concentrado a una mezcla de RuO₂, Gd₂O₃, CuO y SrCO₃; la mezcla resultante fue calentada hasta su calcinación total generando una mezcla de óxidos más fina. Las reacciones (hipotéticas) que corresponden a este procedimiento se enlistan a continuación:



Ya con la mezcla de óxidos metálicos generados con el ácido se procedió a la obtención del producto por los procesos antes mencionados.

El proceso en el cual se utilizó atmósfera de aire se trató térmicamente la mezcla (1 gramo) en el siguiente orden de calentamientos: 950 °C (48 horas) y 1050 °C (72 horas) con una molienda intermedia entre éstos. Terminado el tratamiento térmico se observó el comportamiento de la resistencia respecto a la temperatura (15-300 K) y se obtuvo el difractograma de rayos X por la técnica de polvos.

Para el proceso de síntesis que involucra calentamientos diversos en atmósferas diferentes se trató el material inicialmente a 1010 °C en atmósfera de nitrógeno por 20 horas para lograr la minimización de la

posible fase SrRuO_3 ; posterior a este tratamiento se calentó a $1060\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxígeno por un periodo de 96 horas.

El material resultante del procedimiento anterior fue sometido a pruebas que nos permitieran observar el comportamiento de la resistencia con respecto a la temperatura ($15\text{-}300\text{ K}$) y la estructura cristalina. Adicionalmente se realizó un calentamiento en atmósfera de oxígeno por 24 horas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ después del cual se analizó el comportamiento eléctrico en función de la temperatura ($15\text{-}300\text{ K}$).

La reacción que corresponde a esta síntesis de formación puede ser tomada de la expresada en la síntesis del estado sólido pero hacemos énfasis que en ésta los óxidos mezclados así como la mezcla de los mismos son más finos, lo cual mejora la interacción entre los reactivos.

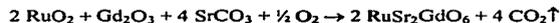
3.1.4- Síntesis por medio de la generación de un intermediario.

Este tipo de síntesis está basada en la generación de un compuesto estable que es utilizado como intermediario para la elaboración del rutenocuprato por medio de la reacción con óxido cuproso logrando así la obtención de la fase de interés. Esta síntesis nos permite, presumiblemente, disminuir fases- SrRuO_3 , Sr_2RuO_4 - que se forman *in situ* (impurezas).

Por lo anterior, este proceso sintético se encuentra dividido en dos pasos generales, uno que precede a la síntesis del material considerado como intermediario y el otro que responde a la formación del rutenocuprato superconductor. Por razones de entendimiento en el proceso sintético se realizará esta última parte en dos procesos simultáneos pero con diferencia en la atmósfera de sinterización: nitrógeno y oxígeno; el fin de lo descrito anteriormente es saber como se comporta el material y la fase impureza en cuanto a su formación al encontrarse a diferentes condiciones.

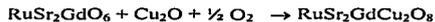
La síntesis del material intermediario, $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, se llevó a cabo por reacción en el estado sólido mezclando los siguientes reactivos: RuO_2 , Gd_2O_3 y SrCO_3 en cantidades estequiométricas, con la intención de generar dos gramos de $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$.

Con la mezcla homogenizada se procedió a realizar la reacción a $820\text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas y a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 96 horas, ambos bajo atmósfera de aire, después del cual se obtuvo el difractograma de rayos X de las muestras. La reacción correspondiente a esta síntesis es la siguiente:



Una vez generado el intermediario, se llevó a cabo la reacción de formación del rutenocuprato para lo cual fue necesario mezclar los dos gramos de $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, obtenidos anteriormente, con 0.5400 gramos de óxido cuproso (Cu_2O). La mezcla final se homogenizó y separó en partes similares para el análisis de formación de la fase superconductora e impureza en diferentes atmósferas; con tal finalidad se calentó simultáneamente por 96 horas a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ fracciones iguales de material pero con la característica de tener atmósferas de síntesis diferentes (oxígeno y nitrógeno).

Finalizada esta parte del proceso sintético se observó la resistencia del material como función de la temperatura ($15\text{-}300\text{ K}$) además se obtuvo el difractograma de rayos X de los polvos, esto para ambas muestras. Las reacciones hipotéticas que describe la obtención del material final se presenta en seguida:



Adicionalmente, por razones que se observan en el gráfico producido al analizar el comportamiento eléctrico, dado que en ambas se observó un comportamiento aislante, se decidió calentar a 1050 °C por un periodo de 48 horas en aire, con el fin de llevar a cabo la desoxigenación del material sinterizado en oxígeno y oxigenar la muestra generada en nitrógeno. Por las observaciones de este tratamiento y de las observaciones de los difractogramas de rayos X, inferimos que en el primer caso (la de muestra en oxígeno), que la reacción no se completó, en su contenido de oxígeno, al menos. En el otro caso, podríamos decir, con base en su espectro de rayos X, que la fase deseada no se forma en ausencia de una atmósfera carente de oxígeno.

Para ambas muestras después del tratamiento térmico en aire se determinó el comportamiento de su resistencia como función de la temperatura en un intervalo de 15 a 300 K. La muestra que sometió a reacción sin aire no pudo ser revertida en el tratamiento posterior para conseguir la fase deseada de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

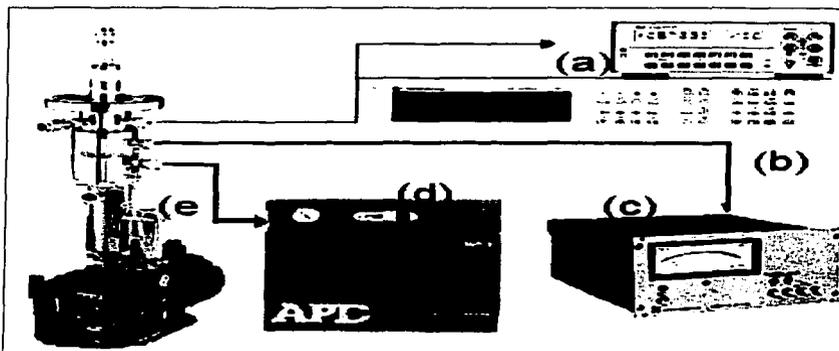
3.2- Caracterización estructural.

El estudio estructural resulta de gran ayuda durante el proceso de síntesis pues puede considerarse como una guía que nos permite conocer si el compuesto sinterizado fue obtenido con la estructura cristalina deseada, y en último de los casos, proporcionar una idea de la disposición espacial general de los átomos de la fase mayoritaria, una vez que se dispone de una propuesta de grupo espacial y posiciones atómicas; adicionalmente es posible conocer o elucidar si la muestra se encuentra contaminada o si está presente otra fase.

Para realizar tal estudio fue necesario hacer uso del equipo de difracción Siemens D-5000 con tubo de radiación Cu K_{α} ($\lambda_1 = 1.5406$) y filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffrac A. T. Versión 3.3. Los difractogramas generados fueron situados en una región de 2 a 90 grados, en escala 2θ , con una velocidad de barrido de 0.2 grados por minuto y una corriente de trabajo de 35 mA a un voltaje de 30 KV. Para el análisis de Rietveld se mantuvieron las condiciones pero con tiempos de exposición de 0.2 grados cada 10 minutos. Aclaremos que todos los difractogramas fueron realizados en la modalidad de polvos.

3.3- Análisis eléctrico.

La importancia del estudio eléctrico en este tipo de materiales queda más que sobrentendido, pues, recordemos, que la superconductividad es una propiedad que se encuentra fundamentada en la conducción de la corriente eléctrica en ausencia de una resistencia por parte del material. Con lo cual es más que necesario realizar determinaciones que nos permitan observar el comportamiento de la resistencia como función de la temperatura, con tal propósito fue utilizado un equipo de refrigeración de ciclo cerrado de helio (APD cryosystems), esquema 1. Mediante este dispositivo es posible realizar mediciones de resistencia eléctrica del nuestro sistema en un intervalo de temperatura de 15 K a 300 K.



ESQUEMA 1. Equipo utilizado para alcanzar temperaturas cercanas al cero absoluto. a) Voltímetro, b) Controlador de temperatura. c) Medidor de presión dentro del tubo de enfriamiento, d) Compresor del refrigerador a base de helio, e) Bomba extractora de aire y tubo de enfriamiento.

Mediante esta metodología experimental es posible observar y cuantificar la temperatura de transición superconductor (temperatura crítica), además de que nos permite contemplar de una manera global (en temperatura) el comportamiento del sistema, pues es factible contemplar comportamientos que puedan ser asociados a impurezas o cambios de fases estructurales y/o electrónicas.

3.4- Estudio de las propiedades magnéticas.

El comportamiento magnético del material es debido a diferentes características internas del compuesto que corresponden a la carga del electrón, a su movimiento y el espín de los mismos, a interacciones entre momentos magnéticos (ferromagnético o antiferromagnético) o bien al movimiento de los electrones deslocalizados (paramagnetismo de Pauli). Estos comportamientos magnéticos es posible observarlos de mejor manera cuando se somete el sistema a una disminución de temperatura, presentándose así las denominadas transiciones magnéticas, que no son más que complejas combinaciones de los comportamientos antes descritos, figura 8.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

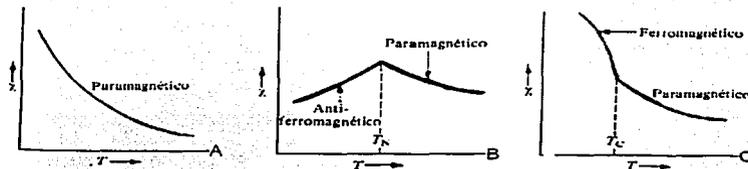
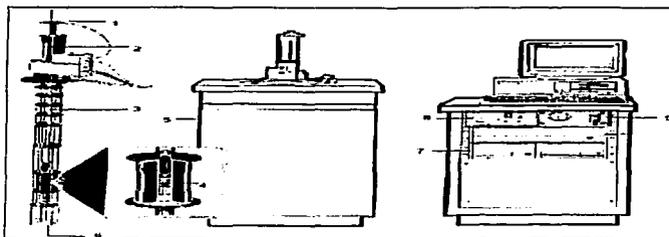


FIGURA 8. Variación de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura. A- Comportamiento típico de un compuesto paramagnético; B- Transición magnética correspondiente a un sistema antiferromagnético (T_N = temperatura de Néel); C- Transición magnética para el sistema ferromagnético (T_C = temperatura de Curie).

Para conocer el comportamiento magnético que presentan los materiales de nuestro estudio se utilizó el sistema MPMS (sistema de medición de propiedades magnéticas) Quantum Design, esquema 2.



ESQUEMA 2. Equipo utilizado para el conocimiento de las propiedades magnéticas. 1) Portamuestras, 2) Transportador de muestra, 3) Sensor de los niveles de Helio, 4) Solenoide superconductor, 5) Cabina aisladora, 6) Flujo y cápsula SQUID con campo magnético, 7) Controlador de temperatura, 8) Fuente magnética, 9) Controlador del intercambio de gases..

3.5- Tratamiento teórico.

Con el propósito de complementar el estudio de los sistemas superconductores, en especial el de ruteno cupratos, se aplicó la teoría cuántica de bandas. La teoría de bandas para sólidos cristalinos toma las siguientes consideraciones que facilitan el desarrollo matemático:

- 1- El sólido es periódico en todo el espacio.
- 2- Los electrones de valencia pueden contemplarse como un gas de electrones libres.
- 3- Es posible asociar al orbital cristalino (función de Bloch) a un vector de onda k de tres dimensiones, dado por la dirección y longitud de la onda del electrón en la celda.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con tales aproximaciones es posible plantear una función de onda que describe al sistema:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$$

Si aplicamos la consideración de que los electrones del sólido (N) pueden describirse con el modelo cuántico de Schroedinger y que se comportan como un gas de electrones libres entonces el hamiltoniano de la ecuación de onda sólo quedará descrito por la parte cinética:

$$\bar{H} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\bar{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Al resolver y normalizar la función de onda encontramos que el valor de la energía está dado por:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 |\vec{k}|^2$$

En donde $2\pi L$ es la distancia entre los nodos de la celda, m la masa del electrón y k es el vector de onda [28].

Si los electrones se encuentran en el estado fundamental entonces los orbitales ocupados llenan completamente una esfera de radio k , donde la superficie de la esfera describe el mayor estado de energía para el electrón. Tal superficie o nivel energético es llamada superficie de Fermi y tiene un valor de energía (energía de Fermi):

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Despejando N y derivando respecto a la energía de Fermi obtendremos una expresión que describe el número de orbitales (o niveles) por unidad de intervalo energético (D); tal expresión es conocida como densidad de estados en el nivel de Fermi y se describe por:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad D(E_F) = \frac{dN}{dE_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2}$$

Para poder desarrollar de lleno el modelo de teoría de bandas, es necesario definir el concepto de banda y las orientaciones que adopta el vector de onda dentro de la celda cristalina.

Banda: Si se ve al sólido como una red infinita de entidades definidas por orbitales atómicos, distribuidos de manera similar con la teoría de orbitales moleculares, entonces puede asumirse que en el sistema los orbitales atómicos forman un continuo denominado: banda de energía [31], FIGURA 9.

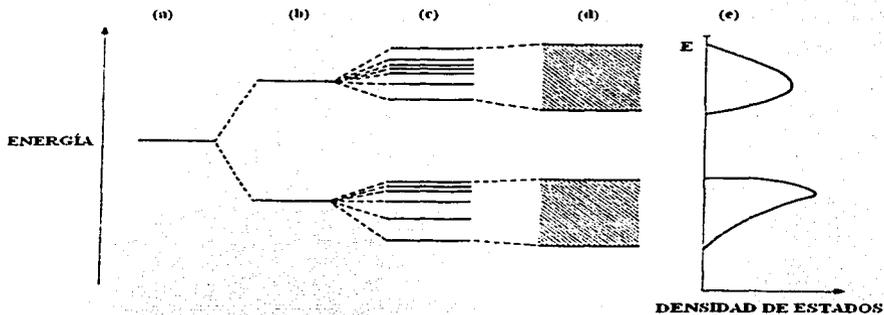


FIGURA 9. Generación de las bandas de energía de valencia y conducción en analogía al modelo de orbitales moleculares.

Orientaciones del vector de onda: cuando genera la zona de Brillouin en un espacio de tres dimensiones se obtienen puntos que describen la dirección del vector de onda, figura 10.

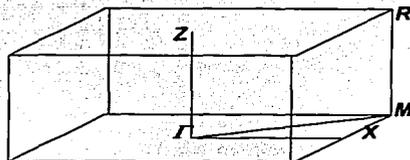


FIGURA 10. Definición de los puntos de orientación para el vector de onda k dentro de la zona de Brillouin.

Ahora bien, si representamos a la energía en función del vector de onda es posible describir la estructura de bandas para un sólido, figura 11.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

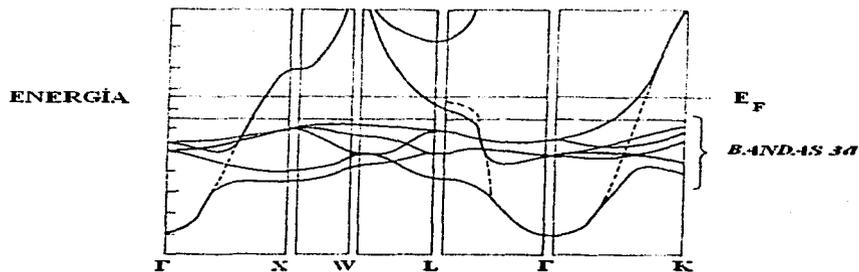


FIGURA 11. Bandas para los orbitales 3d del cobre. La curva punteada muestra la mezcla del orbital 4s con los orbitales d.

Si se analiza con cuidado la figura anterior y se compara con el modelo de bandas para la conductividad, es posible extraer información acerca de la conducción eléctrica del sistema; recordemos que el modelo de bandas para la conductividad expresa la distribución de los electrones en bandas, generadas a partir de la combinación de los orbitales atómicos participantes, ocasionando la expresión de dos zonas energéticas dentro del sistema: banda de valencia y banda de conducción.

Cuando la banda de valencia se extiende más allá del nivel de Fermi entonces el sistema presenta propiedades conductoras, pero cuando la banda de valencia no sobrepasa el nivel de Fermi el sistema es potencialmente un aislante. Extrapolando el análisis anterior al gráfico de energía en función del vector de onda podemos discernir en que dirección de la celda de Brillouin se lleva a cabo la conducción eléctrica, es decir, si la pendiente de la función, $E(k)$, es diferente de cero en el nivel de Fermi – indicativo de una extensión de la banda de valencia- sucederá el fenómeno de conducción eléctrica y si la pendiente vale cero entonces el sistema no presentará conductividad en tal dirección; nótese que el fenómeno de conducción depende de la dirección analizada; esta propiedad es conocida como anisotropía [29-31].

Para obtener las estructuras de bandas y las densidades de estado fue utilizado el programa WIEN97 [32] que utiliza el método de LAPW (Linear Augmented Plane Waves), es decir, utiliza ondas tipo atómico alrededor de los átomos y ondas planas afuera de las órbitas atómicas (teoría de funcionales de la densidad). Para el potencial de correlación e intercambio se utiliza la aproximación generalizada de gradiente.

De una manera general estos métodos de cálculo utilizan la aproximación de partícula independiente, en la que se toma el promedio de todos los electrones como un potencial en el que se mueve el electrón estudiado; esto implica que no se toma la interacción de los electrones uno a uno, sino un promedio.

De esta forma fue posible obtener los gráficos que corresponden a la estructura de bandas y la densidad de estados para el sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ utilizando el programa WIEN97.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 4

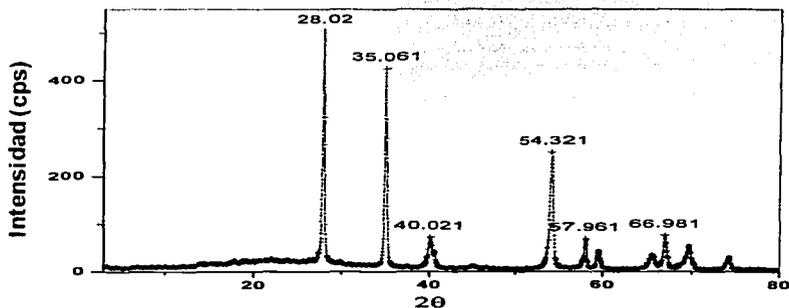
RESULTADOS.

La presentación de los difractogramas y los gráficos del comportamiento de la resistencia respecto a la temperatura, se presentaran de forma individual para cada síntesis elaborada, respetando el orden de la presentación en el capítulo anterior.

En cuanto al estudio magnético, éste fue practicado sólo sobre aquella muestra que presentó un comportamiento mayoritariamente metálico y el resultado de tal estudio se presenta al final de esta sección; para el caso del estudio teórico, éste se presentará de manera separada.

4.1- Síntesis del óxido de rutenio.

La manera en la cual se comprobó la formación del óxido de rutenio fue por medio de un difractograma de rayos X, D-1; es gracias a éste que es posible observar si se transformó el cloruro de rutenio en el óxido correspondiente, además de saber si aún existe el reactivo inicial.

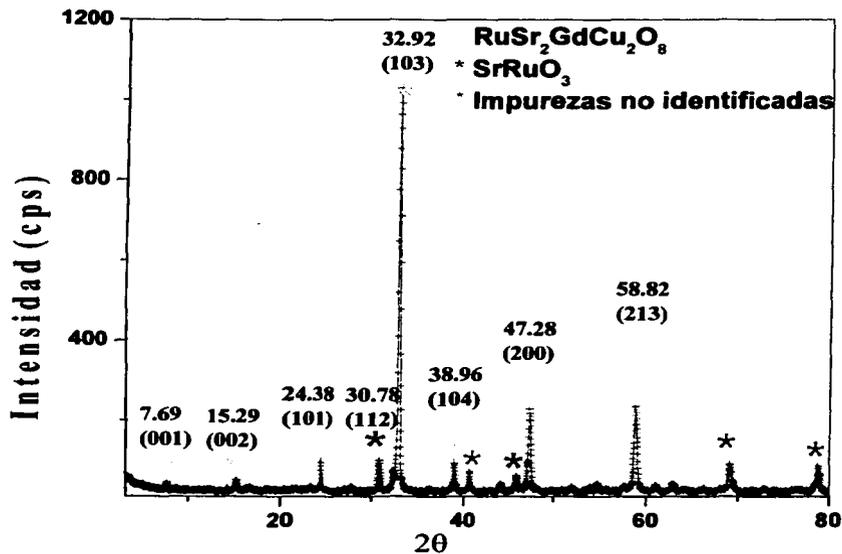


D-1. Difractograma obtenido por rayos X del RuO_2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2- Síntesis por reacciones en el estado sólido (tratamiento en aire).

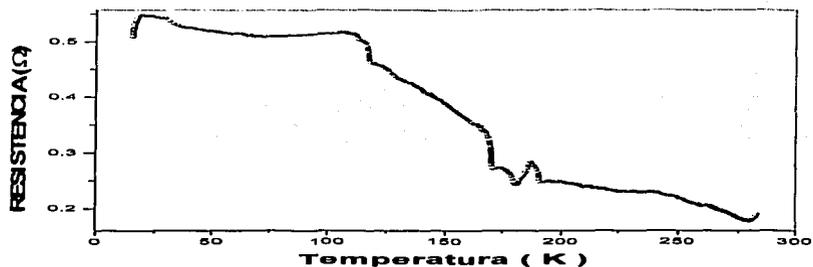
Después del tratamiento térmico correspondiente a esta síntesis se obtuvo el difractograma de rayos X para observar si realmente se había logrado sintetizar el compuesto en interés, D-2.



D-2. Difractograma obtenido por rayos X para el $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Complementario al análisis cristalográfico, se observó el comportamiento eléctrico del rutenocuprato sintetizado como función de la temperatura en un margen de 15 K a 300 K mostrándose en el gráfico 1, G-1.

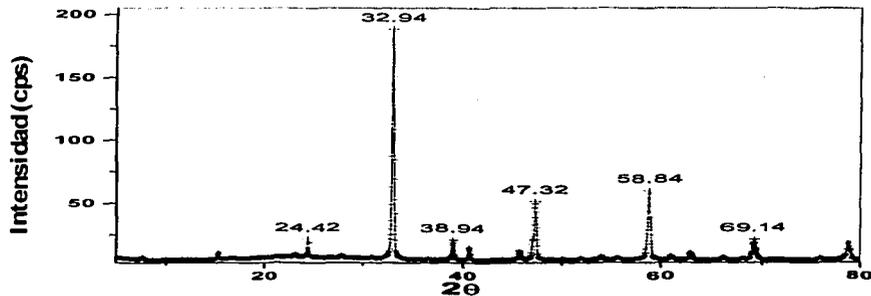
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



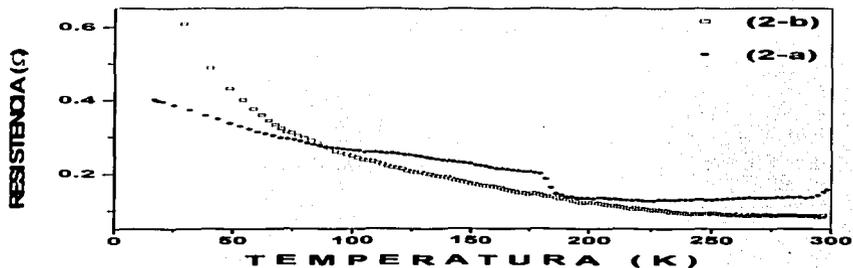
G-1. Comportamiento de la resistencia respecto a la temperatura (15-300 K) para el $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, sintetizado por estado sólido en atmósfera de aire.

4.3- Síntesis por reacciones en el estado sólido (tratamiento a diferentes atmósferas).

En este proceso sintético se observó de igual manera el patrón generado por la difracción de rayos X, D-3, y los gráficos que corresponden al comportamiento eléctrico como función de la temperatura (15-300 K), gráficas 2-a y 2-b.



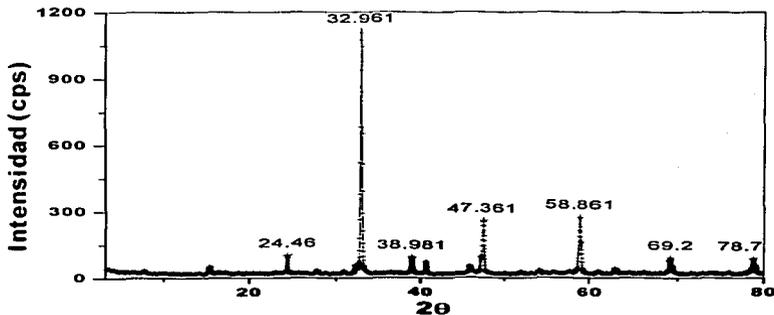
D-3. Difractograma de rayos X para el $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. Esta muestra se obtuvo en atmósfera de N_2 y después se sometió en atmósfera de O_2 a 1050°C .



G-2. Comportamiento eléctrico en función de la temperatura (15-300 K) para la muestra sintetizada en diferentes atmósferas. 2-a) Gráfica correspondiente al Ru-1212 antes del calentamiento en oxígeno a 1050 °C; 2-b) Gráfica del rutenocuprato después del calentamiento a 1050 °C.

4.4- Síntesis por pirólisis de sales orgánicas (tratamiento en aire).

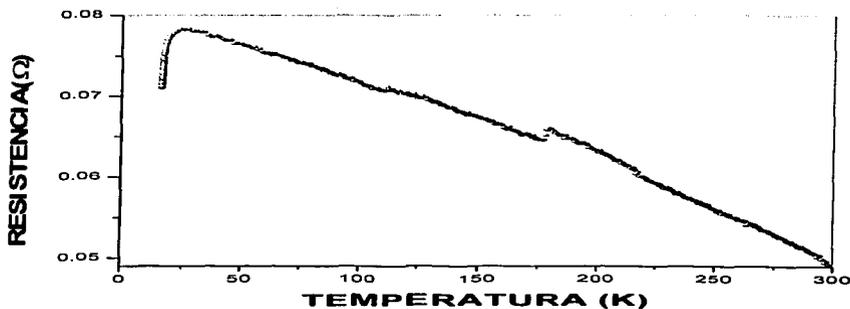
Finalizado el procedimiento térmico se obtuvo el difractograma de rayos X correspondiente, D-4.



D-4. Difractograma de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ sintetizado por propionatos metálicos en atmósfera de aire.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

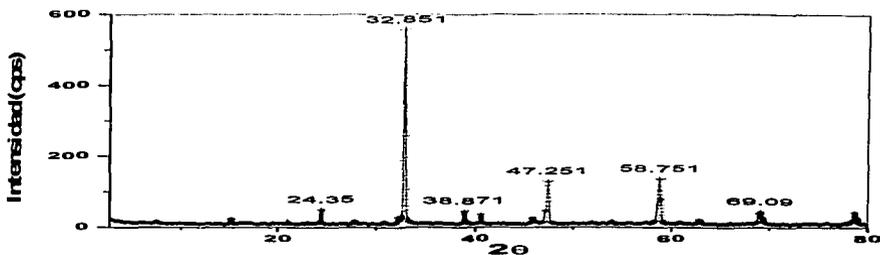
Adicionalmente se realizó la medición de la resistencia eléctrica respecto a la temperatura (15-300 K) para la muestra obteniéndose la siguiente gráfica, G-3.



G-3. Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para el RuSr₂GdCu₂O₈ sintetizado por sales metálicas en aire.

4.5- Síntesis por pirólisis de sales orgánicas (tratamiento en diferentes atmósferas).

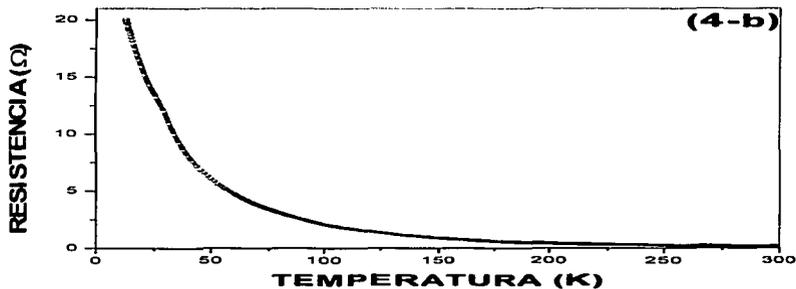
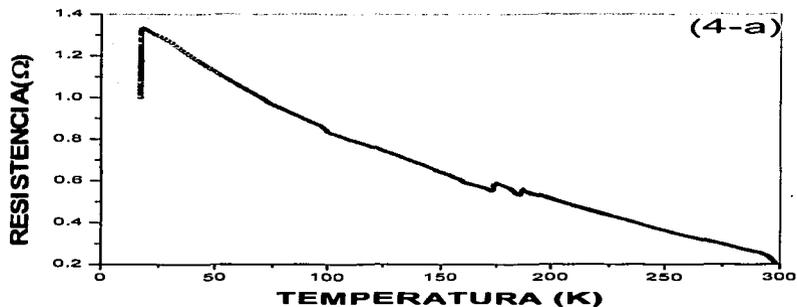
De igual manera se obtuvo el difractograma de rayos X, que tentativamente corresponde al rutenocuprato superconductor; difractograma, D-5.



D-5. Difractograma de rayos X para la muestra Ru-1212, sintetizada en atmósferas de nitrógeno y oxígeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Correspondientemente el comportamiento eléctrico se analizó por medio del análisis en un refrigerador de ciclo cerrado de helio a la muestra antes y después del calentamiento en oxígeno a 1050 °C, gráfica 4-a y 4-b.

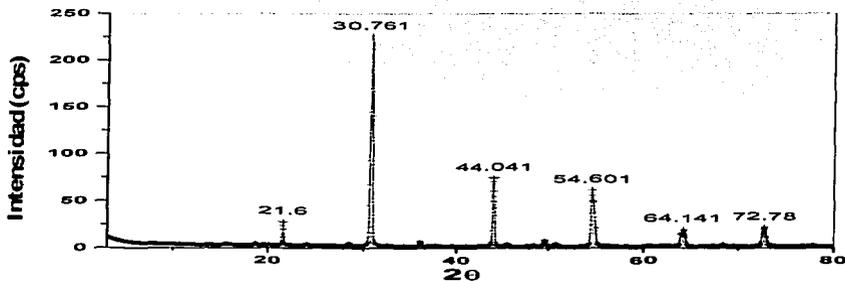


G-4. Gráficos que muestran la resistencia en función de la temperatura (15-300 K) para la muestra sinterizada con sales metálicas en diferentes atmósferas. 4-a) Antes del calentamiento a 1050 °C en oxígeno; 4-b) después del calentamiento en oxígeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.6- Síntesis del intermediario.

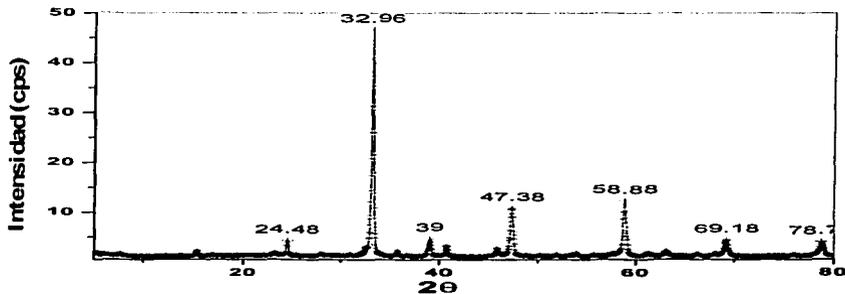
Inicialmente se sintetizó el $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ como precursor del rutenocuprato superconductor lo que se comprobó por medio de un análisis de rayos X, el resultado obtenido se muestra en el difractograma 6.



D-6. Difractograma de rayos X de los polvos del material considerado intermediario.

4.7- Síntesis por medio del intermediario (condiciones atmosféricas de oxígeno).

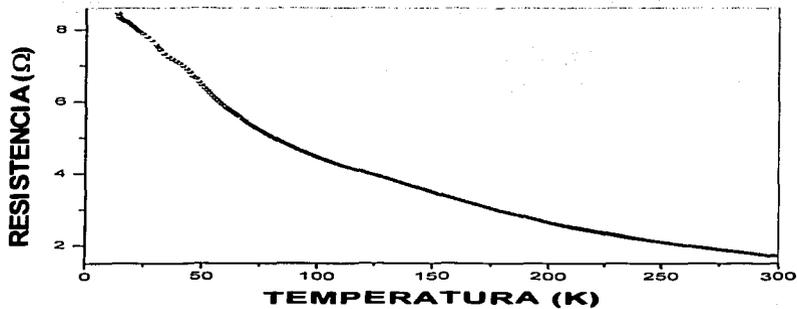
Se realizó la difracción de rayos X para el rutenocuprato obtenido por la reacción en oxígeno, D 7.



D-7. Difractograma de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ sintetizado en oxígeno a partir de un intermediario

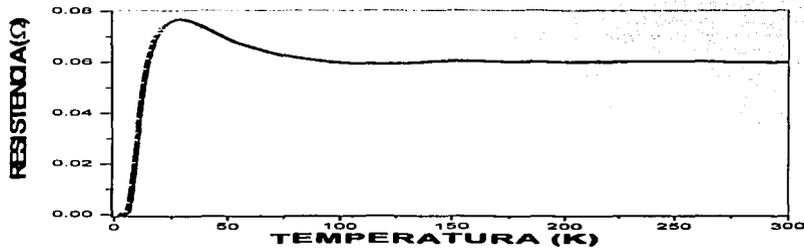
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Complementariamente al análisis estructural se realizó un análisis para observar el comportamiento eléctrico en función de la temperatura, gráfico 5, en un intervalo de 15 K a 300 K.

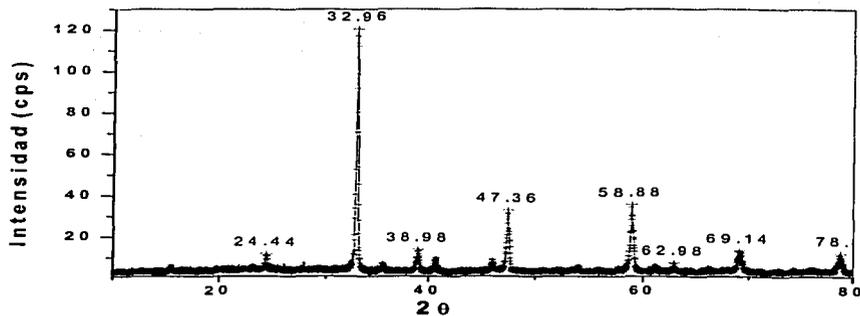


G-5. Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para la muestra de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ sintetizada en atmósfera de oxígeno.

Después del calentamiento en aire a 1050 °C al material resultante se le analizó su comportamiento de resistencia eléctrica como función de la temperatura (15-300 K), gráfico 6. Para comprobar que no hubiera un cambio considerable en la estructura cristalina después del sometimiento en aire se realizó un estudio de rayos X, difractograma 8.



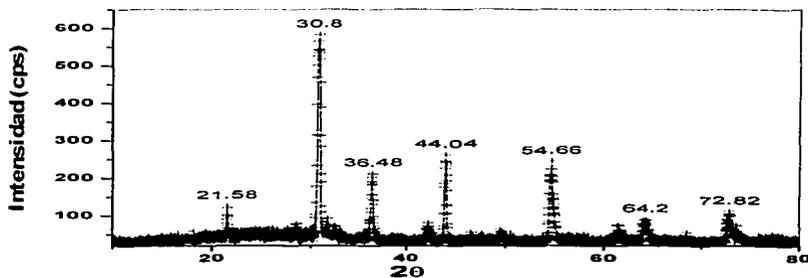
G-6. Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura (15-300 K) para el rutenocuprato después del calentamiento en aire.



D-8. Difractograma de rayos X de los polvos para la muestra Ru-1212, sintetizada por intermediario en atmósfera de oxígeno, después del calentamiento en aire.

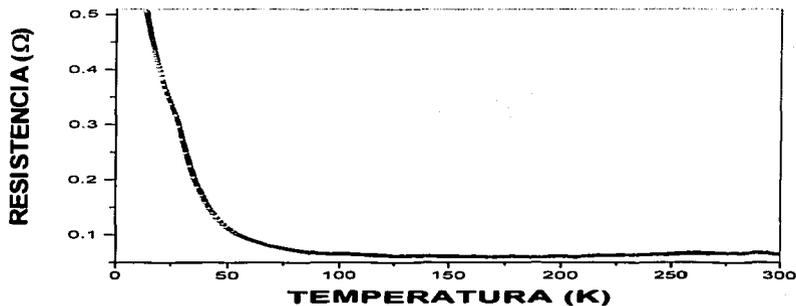
4.8- Síntesis por medio de un intermediario (condiciones atmosféricas de nitrógeno).

Se generó el difractograma de rayos X, difractograma 9; después de terminado el análisis eléctrico en función de la temperatura, gráfica 7.



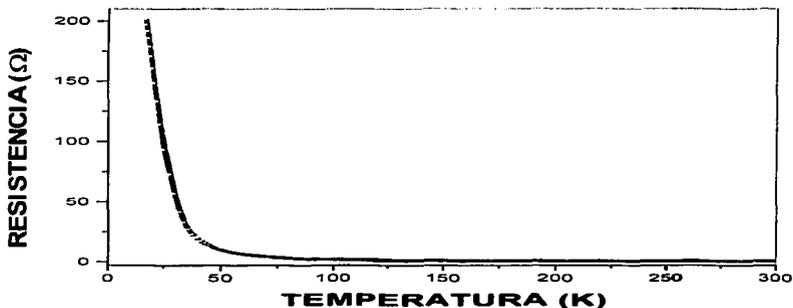
D-9. Difractograma de rayos X de los polvos para el material sintetizado en nitrógeno a partir de RuSr₂GdO₆.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



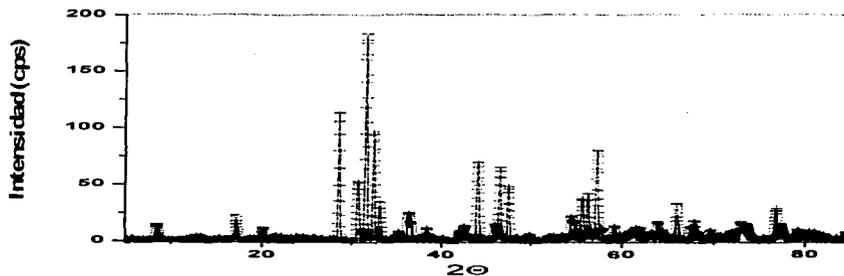
G-7. Comportamiento eléctrico dependiente de la temperatura (15-300 K), para la muestra sinterizada en nitrógeno.

Posteriormente al calentamiento en aire se contempló el comportamiento eléctrico del material como función de la temperatura en un intervalo de 15-300 K, gráfica 8, lo cual fue complementado con un estudio estructural por medio de difracción de rayos X, difractograma 10.



G-8. Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura dentro de un intervalo de 15-300 K para la muestra obtenida después del calentamiento en aire a 1050 °C.

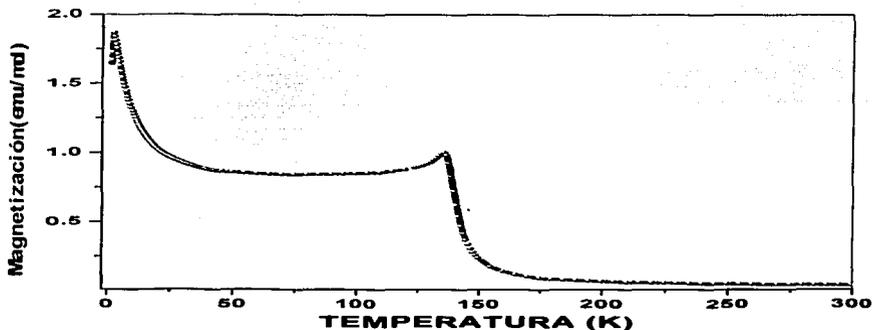
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



D-10. Difractograma de rayos X para el material sinterizado en atmósfera de nitrógeno, posterior al calentamiento en aire.

4.9- Estudio magnético.

Adicional al estudio eléctrico y estructural se realizó el análisis del comportamiento magnético en función de la temperatura (2-300 K), gráfica 9, el cual servirá para el estudio teórico de bandas.

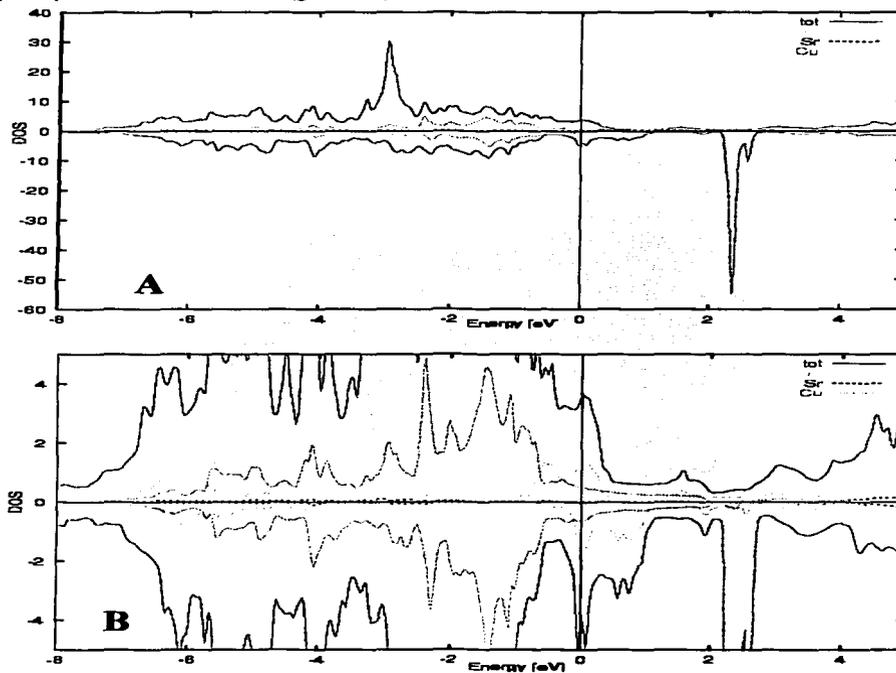


G-9. Magnetización del sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ en función de la temperatura (2-300 K).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

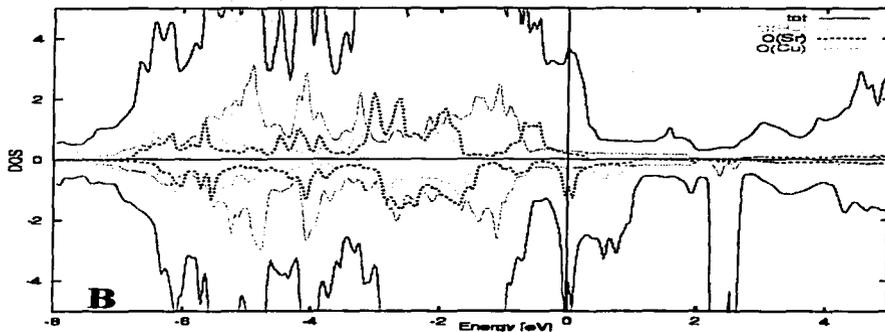
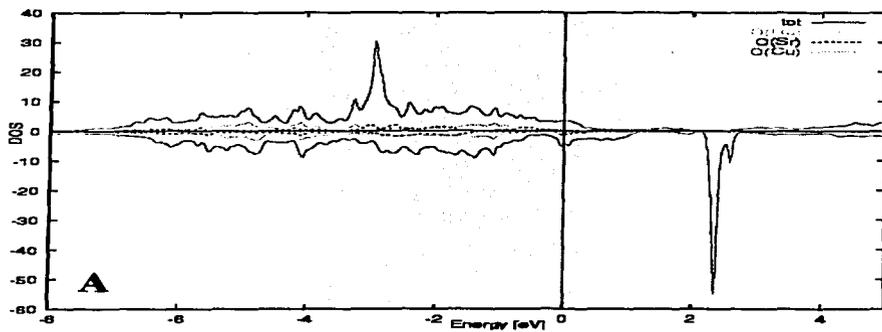
4.10- Estudio teórico.

El programa WIEN97 nos permitió obtener gráficos de la densidad de estados en función de la energía para los átomos metálicos (gráfica 10), los átomos de oxígeno (gráfica 11) y en especial para los orbitales participantes del átomo de cobre (gráfica 12).



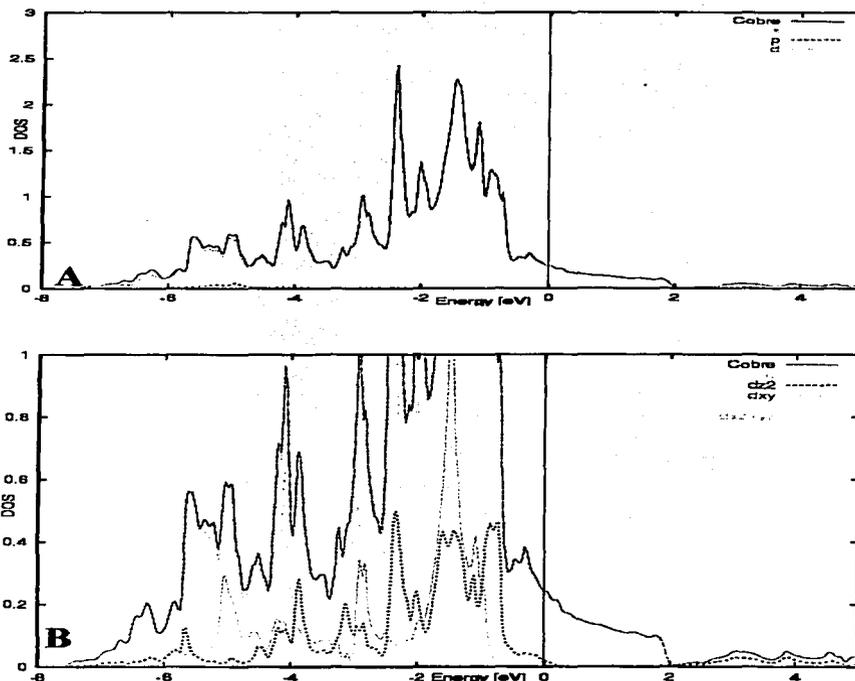
G-10. A) Densidad de estados para los átomos metálicos de la celda cristalina $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_3\text{O}_8$; B) Ampliación cerca del nivel de Fermi.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



G-11. A) Densidad de estados para los átomos de oxígeno que forman el sistema superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$; B) Ampliación en el nivel de Fermi

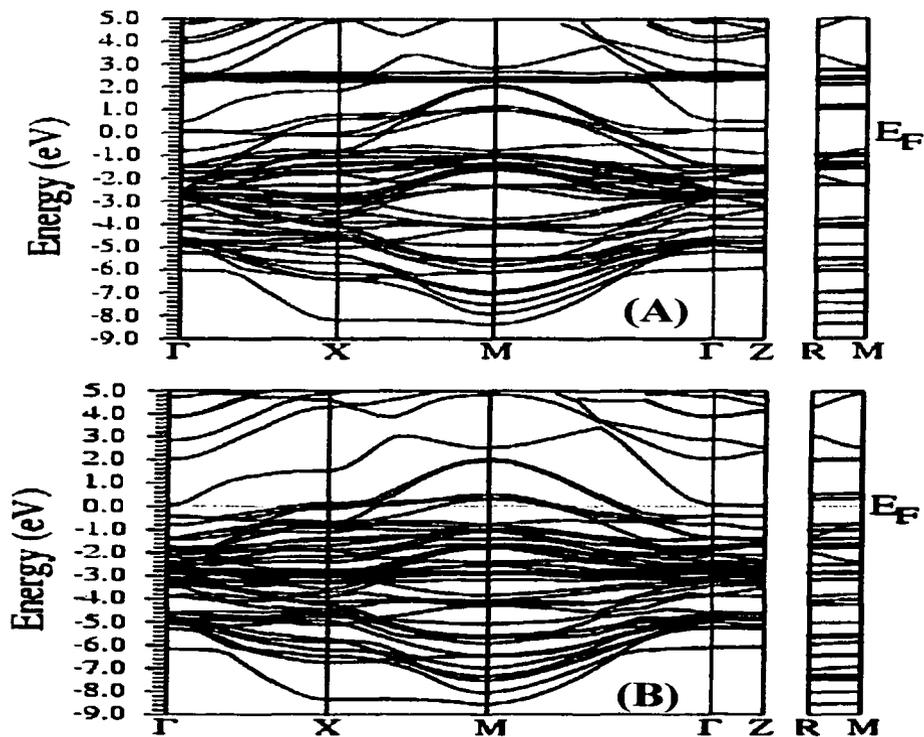
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



G-12. A) Densidad de estados de los orbitales *s*, *p* y *d* del átomo de cobre; B) Densidad de estados de los orbitales *d* que participan en el cobre. Nótese que, mientras la contribución de los orbitales *s* y *p* es casi nula, la densidad de estados está dominada por la contribución de los orbitales *d* del Cu.

Además, con el mismo programa se logró obtener la gráfica de la estructura de bandas correspondiente al sistema superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, gráfica 13, para los espines electrónicos mayoritario y minoritario.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



G-13. Gráfico de energía en función de la dirección de la celda en la zona de Brillouin. A) espín mayoritario; B) espín minoritario.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 5.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El análisis y la discusión de los resultados se presentarán en forma de bloques que corresponden a los aspectos sintéticos y los aspectos de conductividad eléctrica para cada ruta sintética, mientras que los aspectos de la estructura cristalina, el comportamiento magnético y el trabajo teórico se presentará sólo para la muestra que dio los mejores resultados en el análisis de difracción de rayos X y que corresponde a la muestra obtenida por la ruta que implica la participación de un compuesto intermedio, obtenida en condiciones de atmósfera de oxígeno y tratada posteriormente en aire a 1050° C.

5.1- Aspectos relacionados con la síntesis.

El análisis de las rutas de síntesis está basado en los resultados extraídos de la base de datos Powder Diffraction File (ICDD) (sets 1.51 plus) y en la generación de las estructuras -con su respectivo difractograma- por medio de programa computacional Ca. R. Inc. Crystallographie 3; los archivos correspondientes a la base de datos ICDD que fueron utilizados para tal análisis se presentan dentro del apéndice A.

5.1.1- Síntesis del óxido de rutenio.

Con uso del patrón de rayos X extraído de la base de datos del ICDD (número 88-0322) para el óxido de rutenio se compararon las señales generadas experimentalmente para el RuO₂, obteniendo una gran concordancia en los valores de 2 Θ , lo que nos indica que la transformación del cloruro de rutenio (III) a óxido de rutenio se logró satisfactoriamente. Al analizar el difractograma experimental con el obtenido a partir del ICDD para el cloruro de rutenio (número 74-0318) no hacen presencia los picos característicos de tal compuesto, de tal manera que se confirma la ausencia de este material. Concordando con los resultados reportados por Cotton [34] y Rogers [35] para el óxido de rutenio.

5.1.2- Síntesis del RuSr₂GdCu₂O₈ por estado sólido.

La difracción de rayos X de los polvos de la muestra sinterizada en aire presenta los picos característicos del rutenocuprato en estudio (número 88-0933). Además, existen ciertas señales que corresponden a los compuestos: RuO₂, SrO, SrRuO₃, Sr₂RuO₄ y RuSr₂GdO₆, lo cual está confirmado por el análisis comparativo de los archivos encontrados en la base de datos ICDD: 88-0322, 75-0263, 25-0912, 88-1075 y 51-0497, respectivamente.

De igual manera se realizó el análisis para el difractograma de rayos X obtenido para el tratamiento en atmósferas de nitrógeno y oxígeno obteniendo señales que corresponden al RuSr₂GdCu₂O₈, RuO₂, SrO y SrRuO₃. Por lo tanto, podemos inferir que tal hecho, es debido a la estabilidad termodinámica del sistema y no a la falta de tiempo de reacción o temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por síntesis en estado sólido es posible purificar la fase superconductor en forma mínima pues se logra impedir la formación de la fase Sr_2RuO_4 pero no la fase SrRuO_3 , por el hecho de que la fase Sr_2RuO_4 requiere de una atmósfera rica en oxígeno para poder generarse. Si inicialmente se trata a la mezcla de reacción con una atmósfera de nitrógeno se obliga al sistema a que forme los compuestos $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ y Cu_2O , que posteriormente reaccionan para generar el ruteno-cuprato superconductor cuando se les somete en una atmósfera de oxígeno [1]. Lo anterior queda confirmado con la observación de un color violáceo en las muestras obtenidas, característico del Cu_2O .

Si la síntesis se realiza en una atmósfera de aire es imposible controlar la cantidad de oxígeno que interviene en la reacción, de tal manera que la formación de los rutenatos de estroncio es difícil de impedir; cabe decir que las investigaciones de Bauernfeind [1] y McLaughlin [33] mencionan que existe una disminución considerable de la fase SrRuO_3 cuando la muestra se enfría lentamente, y posiblemente, ésta sea la causa de la existencia del materiales RuO_2 y SrO .

5.1.3- Síntesis del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ por propionatos metálicos.

Dentro de este proceso de síntesis se presentó la dificultad de la solubilidad del óxido de rutenio en el medio utilizado, ya que físicamente se observa que el sólido de rutenio no reacciona completamente con el ácido propiónico por lo que la generación de la sal orgánica de éste metal no es completa; sin embargo, el propósito principal de ésta síntesis no es la formación total de las sales metálicas (recordemos que la muestra es calcinada completamente) sino la generación de una mezcla más íntima de los componentes, respecto a la síntesis del estado sólido, por lo cual el efecto de solubilidad del rutenio puede ser considerado importante pero no definitivo.

En el difractograma de rayos X de la muestra que se obtuvo a partir del tratamiento atmosférico en aire es posible observar señales que indican la existencia de los compuestos: RuO_2 , SrRuO_3 y Sr_2RuO_4 además del ruteno-cuprato en estudio. Lo anterior nos indica que a pesar de las condiciones de mezcla de los reactivos el efecto de la atmósfera de sinterización es mayoritario pues hacen presencia los rutenatos de estroncio. Cuando se analiza la muestra que se produjo al calentar en atmósfera de nitrógeno y oxígeno, es posible observar la ausencia de uno de los rutenatos de estroncio (Sr_2RuO_4); aunque es inevitable la formación de SrRuO_3 entre los productos de la reacción, podemos observar en el difractograma de rayos X correspondiente, que la intensidad de los picos de éste material disminuyen considerablemente (tomando como referencia el difractograma obtenido en el estado sólido) respecto a las señales del ruteno-cuprato superconductor. Por lo cual, la técnica de pirólisis de sales metálicas nos proporciona un buen rendimiento de reacción, sin embargo, por la sensibilidad presentada por el $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ en su comportamiento eléctrico debido a fases magnéticas, como el rutenato de estroncio, tal metodología experimental no resulta satisfactoria.

En los difractogramas obtenidos para ambas condiciones de reacción se observa la presencia del óxido de rutenio que puede estar asociada a un exceso de material, es decir, el reactivo no se colocó de manera estequiométrica respecto a los demás reactivos, esto se basa en que no existe la presencia del óxido de estroncio por lo cual el RuO_2 no se puede asociar a la descomposición del rutenato de estroncio.

Otra explicación que se da a la existencia del RuO_2 es descrita por Klamut [23], en la cual se expresa la posibilidad de un desplazamiento en la celda cristalina de átomos de rutenio por átomos de cobre.

5.1.4- Síntesis del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ por un intermediario.

Al analizar el difractograma de rayos X para el material intermediario se encontró que el material resultante de la síntesis contenía el compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ de manera mayoritaria y los óxidos de rutenio y gadolinio en trazas, esto está aproximado a la intensidad de las señales correspondientes; de tal manera podemos afirmar que la síntesis utilizada para la elaboración de este reactivo resulta ser bastante exitosa ya que al realizar la comparación con los datos extraídos del ICDD para los sistemas SrRuO_3 y Sr_2RuO_4 resulta ser que tales compuestos- considerados impurezas- no tienen presencia en la muestra sinterizada. Lo anterior coincide de manera directa con lo reportado por Bauernfeind [1] y Doi [36] en la generación del $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$.

En el caso de los rayos X obtenidos para la muestra que fue sintetizada en nitrógeno es posible contemplar que el material no sufrió cambio alguno después de adicionar óxido cuproso (Cu_2O) y sinterizar a 1050°C , ya que al realizar el estudio comparativo con los archivos obtenidos de la base de datos ICDD se encontró que el material final está formado por los reactivo iniciales; lo anterior puede explicarse según Kumagai [37] por el hecho de que para estabilizar el rutenio-cuprato superconductor es necesario que los átomos de rutenio sufran la oxidación de Ru^{4+} a Ru^{3+} acompañada de la reducción de los átomos de cobre: Cu^{2+} a Cu^+ , pero al colocar $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ -en donde el rutenio se tiene como 5+ para estabilizar la carga 3+ del gadolinio- y Cu_2O (donde cobre es 1+) en una atmósfera ausente de material oxidante, es decir, en una atmósfera de inerte como el nitrógeno, ocasiona que la oxidación del cobre para permitir el intercambio de carga Ru-Cu anteriormente descrito no se lleve a cabo ocasionando que no se forme el sistema superconductor de cobre y rutenio. Los estudios de absorción en rayos X de S. Liu [38] confirman lo descrito por Kumagai sobre el cambio en el número de oxidación del rutenio para estabilizar el sistema.

Sin embargo, en un intento de recuperar la fase superconductora se realizó un calentamiento adicional en aire con el que se espera proporcionar oxígeno suficiente para la formación de la fase superconductora, pero los rayos X muestran que el material resultante sigue siendo heterogéneo, es decir, que no se logró transformar el $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ al rutenocuprato correspondiente, pero la oxidación del óxido cuproso si se lleva a cabo.

Para la muestra que fue sinterizada en atmósfera de oxígeno los rayos X muestran que el material está compuesto principalmente por el rutenio-cuprato superconductor- $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ -, por $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ y CuO . La existencia del óxido ternario de rutenio-estroncio-gadolinio y el óxido de cobre (II) nos indican que el tiempo de sinterización en oxígeno no fue el necesario; con el propósito de transformar los reactivos sobrantes al rutenio-cuprato se calentó en una atmósfera que no fuera saturada en oxígeno (aire) pues es posible, según Bauernfeind [1], que la fase superconductora se sobresature en oxígeno y no se observen las propiedades buscadas.

La muestra resultante del calentamiento en aire nos muestra una pureza de fase mayor comparada con su antecesor, pues el difractograma de rayos X carece de las señales correspondientes a los óxidos del cobre y al $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$.

5.2- Transporte eléctrico.

La determinación de la conductividad eléctrica como función de la temperatura para los sistemas superconductores es una de las propiedades más representativa de estos compuestos. Por tal motivo fue

necesario observar la propiedad eléctrica para cada muestra que se sinterizó, pues ésta medición se tomó como un criterio adicional de pureza, ya que si en el análisis eléctrico se contemplaba una transición superconductor se podía asumir que la síntesis del rutenio-cuprato se había logrado con éxito.

5.2.1- Resistencia eléctrica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ obtenido por estado sólido.

Dentro de la síntesis realizada en estado sólido fue posible obtener dos muestras a diferentes atmósferas de reacción, la primera de ellas en aire (SA) y la segunda en un tratamiento nitrógeno-oxígeno (SNO).

Para la muestra SA es posible observar transiciones de fase en 180.98, 170.62, 117.92 y 19.45 K, además de un comportamiento que no es típico de un material metálico. La transición de 19.45 K esta asociada al comportamiento superconductor a pesar de que la resistencia eléctrica no toma los valores de cero, y según el investigador Liu Sun [5] esto es debido a la falta en el tiempo de sinterización. En cuanto a las otras transiciones eléctricas se asocian al comportamiento magnético del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (117.92 K) [41] y al comportamiento magnético de los rutenatos presentes (180.98, 170.62 K); la confirmación de que éstas últimas transiciones son debidas a los sistemas: SrRuO_3 y Sr_2RuO_4 , se encuentran reportados en los trabajos de Matsubara [4] y Bernhard [41].

En la muestra SNO se tienen dos tipos, una de ellas obtenida después del calentamiento en nitrógeno y oxígeno requerido para la síntesis (SNO1), y otra resultante de un calentamiento adicional en oxígeno a 1050 °C (SNO2); para la muestra SNO1 se observan transiciones completamente diferentes a su análogo en aire a temperaturas de 185.17 y 179.48 K; nótese que no se observa la transición superconductor pero si las transiciones debidas a los rutenatos de estroncio. La muestra SNO1 es un caso típico en donde el comportamiento del rutenato se sobrepone al efecto superconductor del rutenio-cuprato evitando su expresión; recordemos que la difracción de rayos X para la muestra SNO1 nos presenta la existencia mayoritaria de la fase superconductor sobre el rutenato de estroncio, aunque no se vea reflejado en el comportamiento eléctrico; ésta es la causa de la importancia de la minimización o eliminación de los rutenatos durante el proceso de síntesis.

La muestra SNO2 procede de calentar nuevamente en oxígeno a SNO1 con el propósito de poder observar la temperatura de transición superconductor; como se observa en el gráfico 2-b no existe transición alguna que se pueda asociar a un valor de resistencia cero, sin embargo, se puede observar una pequeña transición a 160 K que nuevamente expresa la existencia del rutenato de estroncio; de tal manera que con el calentamiento adicional en oxígeno no es posible recuperar la fase superconductor o eliminar la fase de SrRuO_3 como plantea Sun [5]. En cuanto a la explicación de por que el sistema tiene un comportamiento tipo semiconductor, Matsubara [4] expone que es debido a la oxigenación excesiva que sufre el sistema.

5.2.2- Resistencia eléctrica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ obtenido de propionatos metálicos.

En la síntesis de sales metálicas se obtuvieron dos tipos de muestra, una en aire (PA) y otra en atmósfera de nitrógeno-oxígeno (PNO). En la muestra PA se observan transiciones de fase a 177.95 y 22.85 K, la transición de 22.85 K es la que esta asociada a la transición superconductor y la de 177.95 K al comportamiento del rutenato de estroncio. Aun que en este caso se presentan las transiciones del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y SrRuO_3 de igual forma que en la muestra SA, es observable que el comportamiento es diferente; la diferencia de comportamientos es asociada a la mezcla de reacción inicial, ya que en el

proceso sintético mediante sales metálicas se logró mezclar a los reactivos de una manera mas fina, ocasionando un mejor producto de síntesis. Además, puede observarse un incremento en el valor de la temperatura de transición crítica.

Del material PNO se obtuvieron dos muestras: PNO1 y PNO2, tales muestras difieren una de la otra en que PNO2 se trató adicionalmente en oxígeno a 1050 °C. La muestra PNO1 presenta cambios en su propiedad eléctrica a 173.53 y 17.42 K, de los cuales el primero es debido a los rutenatos de estroncio y el segundo corresponde a la temperatura de transición del rutenio-cuprato superconductor [41]. Si comparamos el resultado obtenido con SNO1 (muestra análoga en atmósferas de sinterización) se podrá encontrar que en PNO1 se observa una temperatura de transición superconductor que es ausente en SNO1, lo cual reafirma que el mezclar íntimamente los reactivos es un factor importante en la obtención de una buena fase superconductor, sin embargo, con ésta síntesis tampoco es posible eliminar la impureza que representa el rutenato de estroncio pero si es factible su minimización.

La muestra PNO2 presenta un comportamiento similar a su análogo SNO2 en cuanto a que se destruye por completo la fase superconductor; en este caso podemos asumir que el comportamiento general del sistema es debido a la existencia del rutenato de estroncio [26], o bien, a la saturación total de oxígeno sobre la celda cristalina del rutenio-cuprato de estroncio [4].

5.2.3- Resistencia eléctrica de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ obtenido de un intermediario.

De la muestra obtenida a partir del $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ se generaron 4 productos diferentes; el primero se generó a partir del calentamiento en atmósfera de oxígeno (IO) del cual se obtuvo el segundo con un calentamiento adicional en aire (IOA), el tercer producto se obtuvo del calentamiento en atmósfera de nitrógeno (IN) de cual se partió para obtener el cuarto producto (INA).

El producto IO no presenta transición alguna en el comportamiento eléctrico como función de la temperatura lo cual nos hace pensar en una sobresaturación de oxígeno en la celda cristalina, ya que la fase superconductor si se encuentra presente en el material resultante del calentamiento en oxígeno (la aseveración anterior se basa en la difracción de rayos X), además, el comportamiento eléctrico no se puede asociar al rutenato de estroncio ya que no existen indicios de su presencia. Por tal motivo- nos referimos a la saturación en oxígeno- se efectuó el calentamiento en atmósfera de aire para lograr la desoxigenación del material; de los resultados del proceso de desoxigenación del material IO para formar IOA podemos extraer que el tratamiento en aire resulta efectivo ya que la muestra presenta una transición superconductor, que si llega al valor de resistencia de cero en 9.49 K- a 28.87 K, además, no presenta transición alguna que se refiera al rutenato de estroncio y si una transición asociada al rutenio-cuprato superconductor a 114.38 K. Y el comportamiento de esta muestra si corresponde al descrito por un metal [5, 41].

En cuanto al producto IN e INA, ambos presentan un comportamiento del tipo aislante debido a la falta de formación de alguna fase metálica.

5.3- Aspectos estructurales.

El análisis estructural de las celdas cristalinas, $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, se realizó con ayuda de los programas computacionales: Ca. R. Inc. Crystallography 3, para generar las celdas cristalinas, y Molecular Simulations Inc. Cerius 2 Versión 3.8, para deformaciones estructurales y refinamientos de

Rietveld. Ambos estudios se realizaron con la finalidad de tener un criterio más amplio para el establecimiento y comprobación de las celdas cristalinas: $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$.

5.3.1- Análisis basado en el programa computacional Ca. R. Inc. Crystallography 3.

Con éste programa fue factible visualizar las distribuciones atómicas dentro de la celda cristalina del tipo perovskita para el compuesto considerado intermediario y el ruteno-cuprato superconductor ($\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ y $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, respectivamente).

Para el material intermediario el Japonés Yoshihiro Doi [36] y el Ingles Battle [39] reportan un grupo espacial $P2_1/n$ y posiciones atómicas definidas para cada átomo, pero al momento de simular en el programa la celda cristalina con éstas posiciones y grupo espacial se presenta una superposición de los átomos de gadolinio con los de rutenio además de una cercanía de un par de átomos de oxígeno incongruente con los principio químicos (0.37 \AA); pero si cambiamos el grupo espacial a $P2_1/c$ y se modifican las posiciones atómicas de manera tal que se conserve la distribución de los átomos en la celda cristalina (para ver la celda cristalina recurrir a las referencias 36 y 39) es posible obtener una perovskita adecuada, además, los rayos X simulados en éste mismo programa para el grupo espacial modificado se acoplan de una mejor forma al difractograma obtenido experimentalmente que en el caso de la simulación siguiendo la literatura.

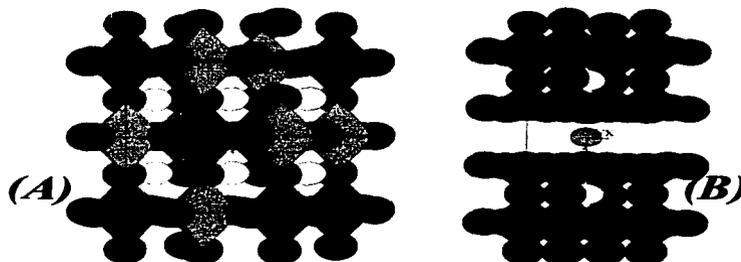


Figura 12. Estructuras correspondientes al $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$ (A) y $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (B); los colores asignados a los átomos son: rutenio (azul), estroncio (amarillo), gadolinio (verde), cobre (anaranjado) y oxígeno (rojo).

En la simulación de la celda cristalina, figura 12, y del difractograma de rayos X del ruteno-cuprato superconductor el grupo espacial, los parámetros y las posiciones atómicas que se reportan en la literatura [22, 27, 33, 40] coinciden de manera adecuada con lo observado en el difractograma de rayos X experimental. El grupo espacial que se reporta para éste compuesto es $P4/mmm$. De manera especial McLaughlin [40] realizó la determinación de los parámetros de celda a una temperatura inferior a la temperatura de transición superconductor (10 K) encontrando que los parámetros de la celda cristalina no varían de manera considerable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aclaremos que para la simulación de las dos celdas estudiadas en el programa computacional Ca. R. Ine. Crystallography 3 fueron tomadas las posiciones atómicas de una forma idealizadas, es decir, se normalizó la celda unitaria y de ahí se fraccionaron las posiciones de los átomos; lo anterior se realizó con la finalidad de poder observar en el programa computacional Cerius 2 las deformaciones. Las posiciones utilizadas pueden observarse en la tabla 2.

Tabla 2. *Parámetros de celda y posiciones atómicas para los compuestos RuSr₂GdO₆ y RuSr₂GdCu₂O₈, respectivamente.*

G. E.: P2 ₁ /c (14); a: 5.7978 b: 5.8317 c: 8.2165 β: 90.32.				G. E.: P4/mmm (123); a: 3.8384 c: 11.573.			
	X	Y	Z		X	Y	Z
Ru	0.0	0.0	0.0	Ru	0.0	0.0	0.0
Gd	0.0	0.0	0.5	Gd	0.5	0.5	0.5
Sr	0.5	0.5	0.25	Sr	0.5	0.5	0.16
O(1)	0.5	0.0	0.0	Cu	0.0	0.0	0.33
O(2)	0.0	0.25	0.0	O(1)	0.5	0.0	0.0
O(3)	0.5	0.5	0.0	O(2)	0.0	0.0	0.16
O(4)	0.0	0.0	0.25	O(3)	0.5	0.0	0.33

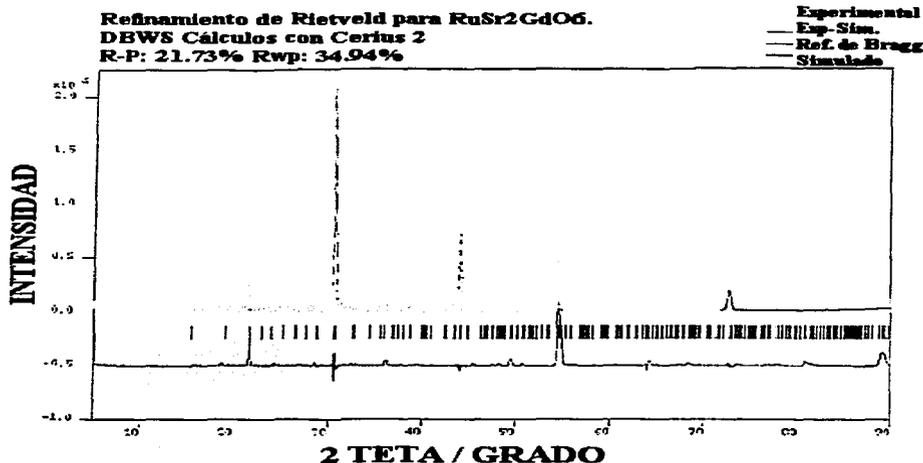
5.3.2- Análisis basado en el programa computacional Cerius 2.

Este programa nos permite realizar un refinamiento del tipo Rietveld para las celdas cristalinas generadas en el programa computacional Ca. R. Ine., con la característica de poder contemplar las deformaciones naturales de la celda cristalina, es decir, se puede observar el cambio en los valores de los parámetros de celda (a , b y c), los ángulos (α , β y γ) y las posiciones atómicas reales.

Para poder realizar el refinamiento de Rietveld es necesario dotar al programa Cerius 2 con los datos correspondientes al grupo espacial, los parámetros de celda y las posiciones atómicas de cada estructura para que el programa genere el difractograma de rayos X, además, hay que aportar el difractograma de rayos X obtenidos experimentalmente. Con los datos anteriores el programa Cerius 2 hace iteraciones que consideran factores térmicos, factores de ocupación y orientaciones dentro de la celda, hasta el grado de poder obtener un difractograma simulado que concuerde ampliamente con el experimental; si el resultado del refinamiento de Rietveld no expresa un valor porcentual bajo puede pensarse que la fase de interés no se encuentra pura, de aquí que este procedimiento sea considerado un criterio de pureza y de concordancia con el modelo estructural propuesto.

De manera inicial se comenzó con el refinamiento de Rietveld para el sistema intermedio, RuSr₂GdO₆; los parámetros de celda y posiciones atómicas utilizados fueron los mismos que los que se aplicaron en el programa Ca. R. Ine. para generar la celda cristalina; con la celda simulada en el Cerius 2 se procedió a introducir los datos experimentales correspondientes al difractograma de rayos X. El resultado de la iteración realizada, para el difractograma de rayos X, es presentado en la gráfica 14; en ésta se pueden observar señales- en la parte inferior (color rojo)- que no son desvanecidas completamente. Lo anterior puede interpretarse de dos formas, la primera de ellas es que la fase del óxido ternario rutenio-estroncio-gadolino no se encuentra realmente pura como se pensaba al analizar los difractogramas de rayos X en

grupos espaciales (recordemos que para generar la celda cristalina y obtener algo concordante con lo observado experimentalmente se cambio el grupo espacial del sistema involucrado); la segunda es la posibilidad de que exista cierta orientación cristalina que no es prevista por la simulación realizada.



G-14. Refinamiento de Rietveld para el material intermedio ($RuSr_2GdO_6$) generado por el programa Cerius 2.

Adicionalmente del programa Cerius 2 se extrajeron los valores correspondientes a los parámetros de celda que tienen una mejor relación con el difractograma experimental, tabla 3, en donde se puede observar que la variación de las posiciones atómicas con relación a las posiciones idealizadas no es muy amplio.

En el caso del ruteno-cuprato es posible observar que las posiciones atómicas dentro de la celda cristalina sufren una variación considerable en los átomos de oxígeno, tabla 3, ocasionando una deformación en la alineación de los octaedros de rutenio y las pirámides de base cuadrada del cobre; recordemos que tales geometrías se encuentran en el estado ideal alineadas a lo largo del eje *c*. Según McLaughlin [40], la distorsión cristalina se refleja con la disminución del ángulo de interacción Cu-O-Ru, cambiando de 180° a 173°. Lo anterior puede observarse gráficamente en la figura 13, en donde se puede ver que los átomos de oxígeno se encuentran desplazados de sus posiciones iniciales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3. Datos correspondientes al estudio realizado en el programa computacional Cerius 2 para los compuestos $RuSr_2GdO_6$ y $RuSr_2GdCu_2O_8$, respectivamente.

G.E.: P2₁/c; a: 5.8205 b: 5.8156 c: 7.7907
 β : 95.1039. R-P: 21.73 %, Rwp: 34.94 %.

G.E.: P4/mmm; a: 3.8378 c: 11.5678.
R-P: 6.37 %, Rwp: 8.37 %.

	X	Y	Z
Ru	0.0000	0.0000	0.0000
Gd	0.0000	0.0000	0.5000
Sr	0.5000	0.5000	0.2500
O(1)	0.5000	0.0000	0.0000
O(2)	0.0000	0.2500	0.0000
O(3)	0.5000	0.5000	0.0000
O(4)	0.5000	0.0000	0.2500

	X	Y	Z
Ru	0.0000	0.0000	0.0000
Gd	0.5000	0.5000	0.5000
Sr	0.5000	0.5000	0.1516
Cu	0.0000	0.0000	0.3015
O(1)	0.5000	0.0000	0.0000
O(2)	0.0000	0.0000	0.1907
O(3)	0.5000	0.0000	0.3460

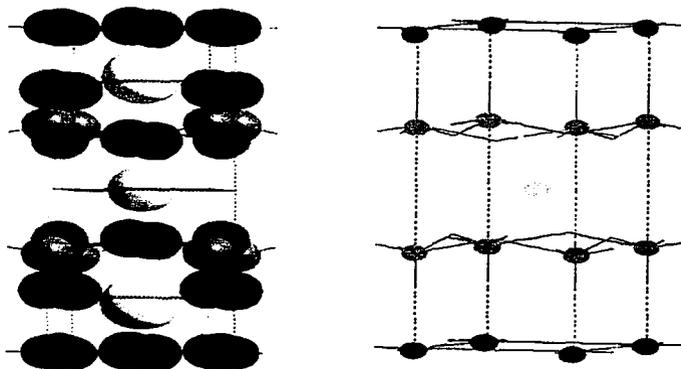
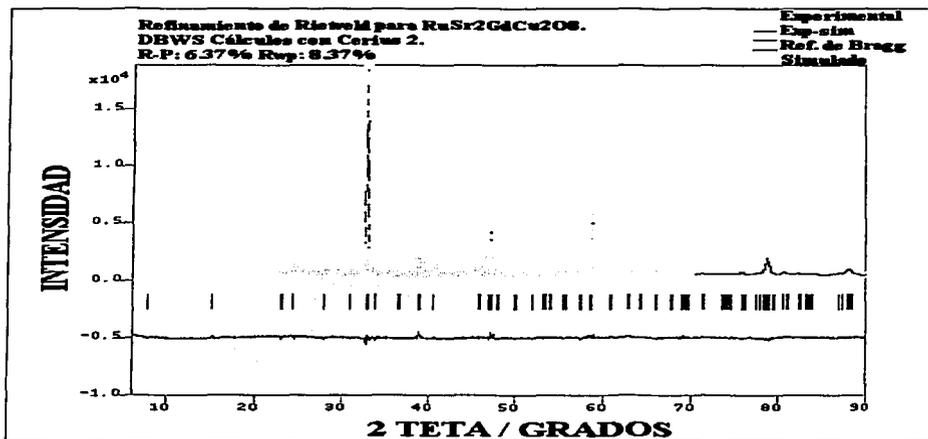


FIGURA 13. Celda cristalina del $RuSr_2GdCu_2O_8$ que presenta deformación en las posiciones atómicas de los oxígenos deformando las pirámides cuadradas de cobre.

El refinamiento de Rietveld para el $RuSr_2GdCu_2O_8$, gráfica 15, nos indica que la fase superconductora se encuentra en una proporción mayoritaria, ya que un valor tan bajo del refinamiento nos habla de la pureza de fase [22, 23].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



G-15. Refinamiento de Rietveld para el rutenio cuprato superconductor.

5.4- Aspectos magnéticos.

El comportamiento magnético como una función de la temperatura para el material que se extrajo de la reacción de un intermediario y el óxido cuproso puede ser visto meramente como una herramienta que nos sirve para confirmar la inexistencia de las fases correspondientes a los rutenato de estroncio y nos permite entender el comportamiento magnético de las subceldas del rutenato superconductor.

El rutenato de estroncio que se genera de manera espontánea —según las condiciones de síntesis— en el proceso de sinterización del material superconductor presenta una temperatura de Curie (transición paramagnética-ferromagnética) a 170 K [4, 27, 33, 40]. En el gráfico que describe el comportamiento magnético como función de la temperatura del sistema generado a partir de $\text{RuSr}_2\text{GdO}_8$ (gráfica 9), es posible observar la ausencia de alguna transición de fase magnética a 170 K; sin embargo, se observan transiciones a 135.49 y 2.55 K que según Matsubara [4] y Bernhard [41] corresponden a los ordenamientos magnéticos de las subceldas de rutenio y gadolinio respectivamente.

Para corroborar que la transición de 135.49 K corresponde al rutenio del sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ($\mu_{\text{ef}} = 3.9\mu_B$) y no al rutenio del SrRuO_3 ($\mu_{\text{ef}} = 1.2\mu_B$) [27] es necesario realizar un estudio del tipo Curie-Weiss para transiciones de ordenamiento paramagnético a ordenamientos ferromagnéticos. El análisis Curie-Weiss especifica que todo cuerpo ferromagnético posee un momento magnético incluso en ausencia de un campo magnético; para el análisis no se deducirá el tratamiento matemático de Curie para

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

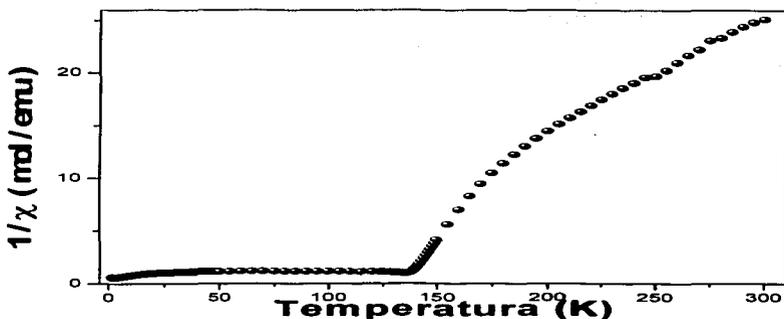
materiales ferromagnéticos, ya que sale del propósito de esta tesis, por lo cual sólo se presentará lo más esencial de esta teoría.

La susceptibilidad paramagnética tiene la singularidad de que a la temperatura de Curie (temperatura a la cual desaparece la imanación espontánea) se transforma la fase paramagnética en fase ferromagnética, definido por la ecuación:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{(T - \Theta)}$$

donde χ es la magnetización del material como función del cambio en la temperatura, χ_0 es una suma de términos independientes de la temperatura, C es el valor de la constante de Curie, T es la temperatura expresada en kelvin y Θ es la temperatura de Curie. Con lo anterior es posible realizar el análisis de Curie-Weiss.

De manera inicial es necesario graficar el inverso de la magnetización en función de la temperatura para observar si el comportamiento magnético del rueno cuprato superconductor corresponde al descrito por Curie-Weiss para un sistema ferromagnético, gráfica 16.

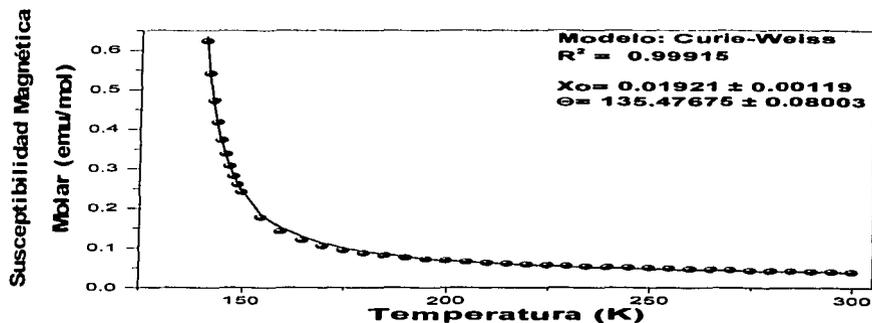


G-16. Representación gráfica del inverso de la magnetización contra temperatura para el comportamiento magnético del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Corroborado que el comportamiento descrito por el sistema generado a partir de un intermediario corresponde a la descripción de Curie-Weiss, se procede al análisis de las transiciones magnéticas de manera aislada, con la finalidad de asociarlas a los átomos que forman la celda cristalina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El comportamiento magnético observado en el intervalo de 140 K a 300K se somete a un análisis dentro del programa estadístico Origin 6 con un ajuste no lineal de parámetros, gráfica 17, de donde es posible extraer una correlación lineal utilizando los datos experimentales y el tratamiento de Curie-Weiss. El parámetro de 0.999 es indicativo de un buen ajuste. De los resultados generados en el programa Origin es posible extraer un valor asociado a la susceptibilidad magnética dentro del intervalo de temperatura, 140 K - 300 K, equivalente a $3.20 \mu_B$ (magnetones de Bohr), y si comparamos el valor con los correspondientes al rutenio para ambos sistemas ($\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y SrRuO_3), encontraremos que el error es mínimo para el caso del rutenio-cuprato superconductor- 17.88 %- y máximo para el rutenato de estroncio -37.45%-. Con esto, es posible asociar la transición magnética al material superconductor de interés y no al material que es considerado una impureza, además de que se refuerza la aseveración anterior con la existencia de la estructura cristalina (Rietveld).



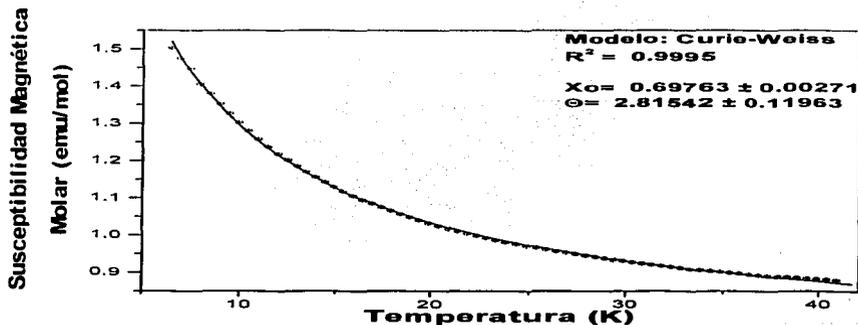
G-17. Análisis del comportamiento magnético del tipo Curie-Weiss en el intervalo de 140 K-300 K.

Para la segunda región magnética (por debajo de 139 K), se realizará el mismo tratamiento; la finalidad de éste análisis es la de comprobar que la transición es debida al átomo de gadolinio dentro del sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Al realizar el análisis de Curie-Weiss, gráfica 18, fue posible extraer un valor de momento magnético, estimado a partir de la constante de Curie, de $7.63 \mu_B$. Si comparamos dicho valor con el correspondiente al átomo de gadolinio dentro del sistema superconductor $7.9 \mu_B$ [4, 41], encontraremos un error porcentual del 3.3 %; de manera que es posible asociar, el comportamiento magnético expresado para el rutenocuprato por debajo de 139 K a los átomos de gadolinio.

La consideración de que los ordenamientos magnéticos encontrados para la muestra sinterizada por medio de un intermediario son asociados directamente al $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y no a otra fase, se encuentran confirmados por los trabajos de Matsubara [4] y Bernhard [41].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



G-18. Análisis del comportamiento magnético tipo Curie-Weiss a temperaturas por debajo de 139 K.

5.5- Aspectos extraídos del estudio teórico.

Para el análisis surgido a partir del estudio realizado por medio del programa WIEN97 se usará la descripción realizada por Nakamura [42] del sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ y la teoría general descrita por Roald Hoffmann [43].

En la gráfica 10 se observan señales en ± 2 eV que corresponden al átomo de gadolinio, según Nakamura sendas señales no afectan perceptiblemente la estructura electrónica en el nivel de Fermi debido a la fuerte localización de los estados electrónicos $4f$ del gadolinio; aplicando lo descrito por Nakamura a la teoría expresada por Hoffmann podemos describir que los electrones del átomo de gadolinio no aportan primordialmente electrones al nivel de conducción del sistema superconductor, por lo cual los electrones de éste átomo pueden ser vistos como nulos en el efecto superconductor del sistema. En el nivel de Fermi ($E = 0$ eV) la contribución electrónica a la conducción eléctrica se encuentra aportada de manera mayoritaria por los átomos de rutenio y cobre [42].

Analizando la gráfica 11, que muestra la contribución de los átomos de oxígeno, Nakamura expresa la existencia de un cruzamiento en la hibridación de los estados d para el cobre y los estados p de los átomos de oxígeno formadores del plano CuO_2 mostrando una amplia contribución electrónica al nivel de Fermi; de manera similar se presenta la contribución electrónica de los átomos de rutenio y oxígenos circundantes en el fenómeno conductor.

La gráfica 12 nos indica a groso modo la propiedad anisotrópica que presentan las estructuras tipo perovskita en el fenómeno superconductor, pues la mayor contribución al nivel de Fermi se da por los orbitales d situados en el plano ab de senda estructura; lo anterior está referido por Hoffmann en el análisis de la zona de Brillouin de sistemas periódicos [43].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Englobando, con el análisis de la densidad de estados es factible exponer que la conducción eléctrica del sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ es debida principalmente a los electrones de los átomos de rutenio y cobre con una contribución considerable de los átomos de oxígeno.

La estructura de bandas calculada para el sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, gráfica 13, nos deja ver una pequeña diferencia en los valores y posiciones de las bandas que describen al espín mayoritario y al espín minoritario; Nakamura [42] describe que la diferencia es ocasionada por los momentos ferromagnéticos del gadolinio, sin embargo, la discrepancia en las bandas no es demasiado representativa por lo que se considera un efecto insignificante.

Si se analiza el nivel de Fermi ($E = 0$ eV) como función de la dirección que describe la zona de Brillouin en la celda cristalina (para consultar las direcciones de la celda ir al capítulo 3, figura 10) encontraremos que existen bandas que cortan al nivel de Fermi, tales cortes pueden ser vistos de manera general como una descripción de la anisotropía que presenta el sistema ante la propiedad eléctrica [43]; de tal manera que podemos aventurarnos a decir que la conducción se da sobre los planos de cobre, es decir, en la dirección ab y no en otra dirección. Lo anterior esta basado en el cálculo de la estructura de bandas, ya que se puede observar, sin importar si se analiza el espín mayoritario o minoritario, que existen cortes en las direcciones $\Gamma \rightarrow X$, $X \rightarrow M$, $M \rightarrow \Gamma$ las cuales corresponden al plano ab de la estructura tipo perovskita, y no en las direcciones $\Gamma \rightarrow Z$ y $R \rightarrow M$ que representan los planos generados por c .

CAPÍTULO 6.

CONCLUSIONES.

Antes de expresar las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de este trabajo, es importante señalar que a pesar de los amplios estudios realizados en la rama de los materiales superconductores constituidos por cobre y rutenio, sigue existiendo incertidumbre en la reproducción del sistema durante el proceso sintético, además, de la amplia gama en los resultados reportados para las propiedades eléctricas del sistema. Lo anterior no debe de ser visto como una limitante, sino como una motivación para continuar con el desarrollo experimental y teórico en este tipo de compuestos.

Concluido el presente trabajo teórico y experimental, fue posible generar las conclusiones enumeradas a continuación:

- 1- Es factible generar el ruteno-cuprato superconductor, $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, empleando diversas rutas sintéticas- reacción en estado sólido, reacción de pirólisis y en base un intermediario estable. Hacemos notar que la diferencia entre sendos procesos de sinterización se refleja fuertemente en la pureza de la fase y por ende en la expresión del comportamiento eléctrico.
- 2- Las diversas condiciones de sinterización nos permiten entender que el sistema superconductor requiere de cierta cantidad de oxígeno para consolidar su formación; lo cual, esta sustentado en los procesos donde se aplicó inicialmente una atmósfera de nitrógeno, por el hecho de que existen restos de materiales (después de los tratamientos térmicos correspondientes) asociados con la falta del reactivo oxidante que ocasiona la inclusión de los átomos metálicos en la celda cristalina. Sin embargo, la presencia de oxígeno debe ser controlada, pues una sobresaturación de esta atmósfera produce una retención excesiva de oxígeno ocasionando la disminución o pérdida en la expresión de las propiedades eléctricas; en ocasiones es posible revertir el proceso de saturación de oxígeno dentro de la celda pero tal proceso es incierto ya que no es posible realizarlo con todos los sistemas sinterizados.
- 3- Particularmente, la síntesis del ruteno cuprato basada en un sistema intermediario, $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, representa un mejor método sintético que aquellos basados en reacciones convencionales (reacción en estado sólido y generación de sales metálicas), pues el ruteno cuprato obtenido por ésta síntesis presenta una buena pureza de fase (6.7% en el análisis de Rietveld), implicando la amplia disminución de los rutenatos de estroncio y un mejor comportamiento eléctrico en función de la temperatura ($T_c = 28.87 \text{ K}$).
- 4- Para poder explicar la amplia gama en el comportamiento eléctrico es necesario remontarse a las condiciones de síntesis en la que se generó el material superconductor; encontrando un patrón referente a la pureza y fineza de la mezcla reactiva. De tal forma que si se comparan la síntesis del estado sólido con la de pirólisis de sales metálicas- que difieren en el mezclado de los reactivos- encontraremos que en ésta última la expresión del comportamiento eléctrico resulta ser mejor. El

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

criterio utilizado para considerar que el material obtenido por la pirólisis de las sales metálicas es más satisfactorio que su análogo en el estado sólido, se fundamenta en el valor de la temperatura crítica de transición, 22.85 K y 19.45 K respectivamente.

- 5- Aun que en el comportamiento eléctrico de las muestras anteriores se contempla la temperatura crítica de transición es inevitable la expresión conjunta de la fase rutenato de estroncio, ocasionando que el comportamiento general no sea el esperado para un sistema metálico. Sin embargo, en la muestra de pirólisis se disminuyen considerablemente las transiciones asociadas al SrRuO_3 y Sr_2RuO_4 .
- 6- El sistema generado a partir del $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, es la única muestra que presenta nítidamente un comportamiento metálico- lo que implica la ausencia de alguna transición asociada al rutenato de estroncio-, por lo cual, podemos concluir que la ruta sintética basada en un material intermediario nos proporciona la fase superconductora de rutenio y cobre con el mejor comportamiento eléctrico.
- 7- La técnica de rayos X confirma que la ruta sintética basada en un material intermediario nos proporciona una pureza de fase mayoritaria comparando con sus análogos, debido a la inexistencia de señales que caracterizan a las fases denominadas impurezas.

Como se expresó durante el presente trabajo, se realizaron análisis estructurales, magnéticos y téoricos de una forma particular a la muestra sinterizada a partir del material $\text{RuSr}_2\text{GdO}_6$, haciendo necesario concluir de manera más singular. Las conclusiones consecuentes serán abarcadas de forma global sobre el sistema superconductor, es decir, se concluirá con respecto a lo reportado por la literatura en cuestión de las propiedades del sistema.

- 1- Con el análisis de Rietveld confirmamos que el sistema superconductor obtenido experimentalmente corresponde numéricamente con los parámetros y posiciones atómicas de la celda cristalina reportados por Chmaissem [2], Sun [5], Kuz'micheva [22] y McLaughlin [30, 40]. Concluyendo, la celda unitaria generada durante el proceso experimental corresponde explícitamente con una celda del tipo perovskita, con grupo espacial $P4/mmm$.
- 2- El estudio de las propiedades magnéticas del rutenio cuprato superconductor exhibe dos transiciones magnéticas que se asocian por el análisis de Curie-Weiss con el átomo de gadolinio -transición antiferromagnética a 2.55 K- y con los átomos de rutenio -transición ferromagnética a 135.49 K-. Con ésta última transición, es comprobado que el comportamiento magnético del sistema, Ru-1212 , es debido principalmente a los planos formados por las entidades de rutenio [RuO_6]; sin embargo, no es válido dar todo el crédito a sendos átomos, ya que la transición ferromagnética conlleva una interacción con los átomos de cobre [4, 47, 51].
- 3- Teóricamente fue posible observar la propiedad anisotrópica del rutenio cuprato superconductor, pues con el estudio realizado en base a la zona de Brillouin y el nivel de Fermi, comprobamos que la conducción eléctrica se lleva a cabo en ciertas direcciones específicas dentro de la celda unitaria: $\Gamma \rightarrow X$, $X \rightarrow M$, $M \rightarrow \Gamma$. Particularmente fue posible discernir de la información extraída que los planos de cobre [CuO_2] son los participantes mayoritarios en la conducción eléctrica, ya que las direcciones antes mencionadas refieren directamente al plano ab de la celda cristalina dentro de la zona de Brillouin, indicando precisamente las posiciones de los átomos de cobre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA.

- 1- Bauernfeind L., Widder W., Braun H. F.; "Superconductors consisting of CuO_2 and RuO_2 layers"; *Journal of Low Temperature Physics*, **105** (1996) 1605-1610.
- 2- Chmaissem O. Jorgensen J. D., Tallon J. L.; "Crystal and magnetic structure of ferromagnetic superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Physical Review B*, **61** (2000) 6401-6407
- 3- Shick A. B., Weht R., Pickett W. E.; "Superconductivity and Magnetism in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, **13** (2000) 687-690.
- 4- Matsubara I., Kida N., Funahashi R., "Magnetic and magneto-transport properties of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13** (2001) 5645-5652.
- 5- Sun Z., Li S. Y., Xiong Y. M.; "Preparation, structure and superconductivity of Ru1222 and Ta -doped Ru1212 "; *Physica C*, **349** (2001) 289-294.
- 6- Alario F. M. A.; "De superconductores y otros materiales"; ed. Realigraf., España 1993.
- 7- Kresin V. Z., Wolf S. A.; "Fundamentals of superconductivity"; ed. Plenum Press, E. U. A. 1990.
- 8- Smart L., Moore E.; "Química del estado sólido"; ed. Addison-Wesley Iberoamericana, E. U. A. 1995.
- 9- Arredondo L. Y.; "Introducción a los superconductores"; ed. Las prensas de ciencias, México 2001.
- 10- Orgaz E., Ruiz-Trejo E.; "On the superconductivity suppression in $\text{Ln}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ "; *Physica C* **194** (1992) 76.
- 11- Hazen M. R.; "Perovskites"; *Scientific American*, June 1988, 52-61.
- 12- Tretyakov Y. D., Goodilin E. A.; "Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors"; *Russian Chemical Reviews*, **69** (2000) 1-34.
- 13- Bebell K., Meltzer D. E.; "Phenomenology and applications of High Temperature superconductor"; ed. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., E. U. A. 1992.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 14- Duran H. A. C.; "Síntesis, caracterización y propiedades electrónicas en sistemas intermetálicos (borocarburos- Fermiones pesados)"; Tesis doctoral, México 2002.
- 15- Ginzburg V. L., Andryushin E. D.; "Superconductivity"; ed. World Scientific, E. U. A. 1994.
- 16- Gennes P. G.; "Superconductivity of Metals and Alloys"; ed. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., E. U. A. 1989.
- 17- Narlikar A.; "Studies of High Temperature superconductors"; ed. Nova Science Publishers, Vol. 1, 2, 3 y 4, E. U. A. 1990.
- 18- Poole C. P., Datta T., Farach H. A.; "Copper oxide superconductors"; ed. John Wiley & Sons, E. U. A. 1988.
- 19- Rao C. N. R.; "Chemistry of oxide Superconductor"; ed. Blackwell Scientific, Gran Bretaña 1988.
- 20- Nelson D. L., Whittingham M. S., George T. F.; "Chemistry of High-Temperature Superconductor"; ed. American Chemical Society, E. U. A. 1987.
- 21- Bose S. M., Tyagi S. D.; "High Temperature Superconductivity"; ed. World Scientific, E. U. A. 1987.
- 22- Kuz'micheva G. M., Luparev V. V., Khlybov E. P.; "Crystal structure of Ru(Sr,Gd)₂(Gd,Sr)Cu₂O₈ and Ru(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O₁₀ phases"; *Physica C*, **350** (2001) 105-114.
- 23- Klamut P. W., Dabrowski B., Kolesnik S.; "Superconductivity in Ru_{1-x}Sr₂GdCu_{2-x}O_{8-y} compounds"; *Physical Review B*, **63** (2001) 224512-224518.
- 24- McLaughlin A. C., Janowitz V., McAllister J. A.; "Doping studies of the ferromagnetic superconductor RuSr₂GdCu₂O₈"; *Journal of Materials Chemistry*, **11** (2001) 173-178.
- 25- Frazer B. H., Hirai Y., Schneider M. L.; "Electronic and magnetic properties of ruthenocuprates"; *The European Physical Journal B*, **19** (2001) 177-184.
- 26- Maeno Y., Rice T. M., Sigrist M.; "The Intriguing Superconductivity of Strontium Ruthenate"; *American Institute of Physics*, January 2001, 42-47.
- 27- Chakoumakos B. C., Nagler S. E., Misture S. T.; "High-temperature structural behavior of SrRuO₃"; *Physica B*, **241-243** (1998) 358-360.
- 28- Kittel C.; "Introducción a la física del estado sólido"; ed. Reverté, España 1981
- 29- Rose R. M., Shepard L. A., Wulff J.; "Propiedades electrónicas"; ed. Limusa-Wiley, México 1968.
- 30- West A. R.; "Basic solid State Chemistry"; ed. John Wiley & Sons, Inglaterra 1991.

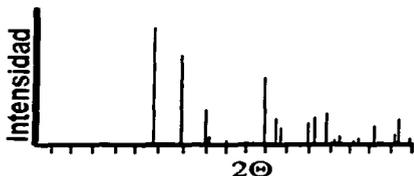
- 31- Cox, P. A.; "The electronic structure and chemistry of solids"; ed. Oxford University, E.U.A. 1987.
- 32- Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K., Kvasnicka D., Luitz J.; "WIEN2k. An Augmented Plane + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties"; Techn. Universität Wien.; Austria 2001; ISBN 3-9501031-1-2-30.
- 33- McLaughlin A. C., Attfield J. P., Tallon J. L.; "A variable temperature structural study of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *International Journal of Inorganic Materials* **2** (2000) 95-99.
- 34- Cotton F. A., Mague J. T.; "The Crystal and Molecular Structure of tetragonal Ruthenium Dioxide"; *Inorganic Chemistry*, **5** (1966) 317-318.
- 35- Rogers D. B., Shannon R. D., Sleight A. W.; "Crystal Chemistry of Metal Dioxides with Rutile-Related Structure"; *Inorganic Chemistry*, **8** (1968) 841-849.
- 36- Doi Y., Hinatsu Y.; "Crystal structure and magnetic properties of ordered perovskitas $\text{Sr}_2\text{LnRuO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Eu-Lu}$)"; *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11** (1999) 4813-4820.
- 37- Kumagai K., Takada S., Furukawa Y.; "Charge and spin state of Ru and Cu in magnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studied by RMN"; *Physical Review B*, **63** (2001) 180509-180513.
- 38- Liu R. S., Jang L. Y., Tallon J. L.; "Determination of Ru valence from x-ray absorption near-edge structure in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ - type superconductors"; *Physical Review B*, **63** (2001) 212507-212511.
- 39- Battle P. D., Macklin W. J.; "The Crystal and Magnetic Structure of Ca_2YRuO_6 and the Electronic Properties of the Series $\text{M}_2^{2+}\text{X}^{2+}\text{Ru}^{5+}\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{X} = \text{La, Y}$)"; *Journal of State Solid Chemistry*, **54** (1984) 245-250.
- 40- McLaughlin A. C., Fitch A. N., Tallon J. L.; "Structure and microstructure of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Physical Review B*, **60** (1999) 7512-7516.
- 41- Bernhard C., Tallon J. L., Niedermayer Ch.; "Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the ruthenate-cuprate compound $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studies by muon spin rotation and dc magnetization"; *Physical Review B*, **59** (1999) 14099-14107.
- 42- Nakamura K., Park K. T., Freeman A. J., Jorgensen J. D.; "Magnetic and electronic structure of superconducting $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Physical Review B*, **63** (2000) 24507-24513.
- 43- Hoffmann R.; "Solid and surface: A Chemist's View of Bonding in extended Structures"; ed. Publishers Inc. E.U.A. 1988.
- 44- Poole C.P., Farach H. A., Creswick R. J.; "Superconductivity"; ed. Academic Press E.U.A. 1995.

- 45- Srikanth H., Spinu L., Tallon J.; "Vortex dynamics and magnetic anisotropy in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Journal of Applied Physics*, **89** (2001) 7487-7489.
- 46- Felner I., Asaf U., Levi Y.; "Tuning of the superconducting and ferromagnetic behavior by oxygen and hydrogen in $\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ "; *Physica C*, **334** (2000) 141-151.
- 47- Jorgensen J. D., Chmaissem O., Shaked H., Short S., Klamut P. W., Dabrowski B., Tallon J. L.; "Magnetic ordering in the superconducting weak ferromagnets $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$ "; *Physical Review B*, **63** (2000) 054440-054445.
- 48- Ashkenazi J., Barnes S. E., Zuo F.; "High-Temperature Superconductivity. Physical Properties, Microscopic Theory and Mechanism"; ed. Plenum Press, E. U. A. 1991.
- 49- Henn R. W., Friedrich H., Awana V. P. S.; "Effect of argon and Oxygen Annealing on the Ferromagnetic Ordering of the Ru Moments in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Physica C*, **341-348** (2000) 457-458.
- 50- Pickett W. E., Weht R., Shick A. B.; "Superconductivity in Ferromagnetic $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ "; *Physical Review Letters*, **18** (1999) 3713-3716.
- 51- Rijssenbeek J. T., Mansourian-Hadavi N., Malo S.; "Electrical and magnetic properties of $\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (M = Ti, V and Nd)"; *Physica C*, **341-348** (2000) 481-482.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

APÉNDICE A.

DATOS CRISTALÓGRAFICOS DE LOS SISTEMAS CRISTALINOS.



2θ	Int.	hkl	2θ	Int.	hkl
28.063	999	110	69.637	144	301
35.092	772	101	73.192	2	311
40.105	186	200	74.161	55	202
40.584	48	111	76.361	1	320
45.083	15	210	77.634	3	212
54.332	542	211	83.522	79	321
58.013	124	220	86.592	26	400
59.464	70	002	87.834	61	222
65.660	103	310	89.962	2	410
67.014	121	112			

RuO₂ (Número 88-0322).

Óxido de rutenio.

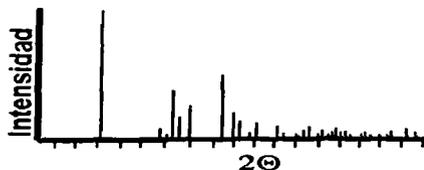
Sistema: Tetragonal. Grupo espacial: P4₂/mnm.

a: 4.49307(7) b: c: 3.10639 Å.

α: β: γ:

Ref.: Haines J. et. al. Acta Crystallogr., Sec.

B : Structural Science 53 (1997) 880.



2θ	Int.	hkl	2θ	Int.	hkl
16.70	999	100	66.057	14	004
29.136	38	110	68.251	2	213
31.630	1	002	68.676	21	104
33.245	194	111	69.798	36	222
33.768	80	200	71.024	15	400
35.974	150	102	72.353	19	312
43.537	220	112	73.782	4	114
45.190	151	210	76.283	9	204
46.941	100	202	78.543	12	320
48.116	7	211	79.827	4	402
51.654	98	300	80.814	6	223
56.205	87	212	83.253	1	313
57.368	25	113	83.438	7	410
60.404	4	220	83.651	17	214
61.845	1	302	85.575	9	411
62.823	16	221	87.129	24	322
63.147	72	310	88.496	27	304
65.508	1	311			

RuCl₃ (Número 74-0318).

Cloruro de rutenio.

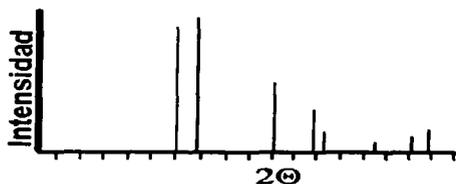
Sistema: Hexagonal. Grupo espacial: P6₃/mcm.

a: 6.125 b: c: 5.653 Å.

α: β: γ:

Ref.: von Schnering H. G. et. al., J. Lees-Common
Met., 11 (1966) 288.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



2θ	Int.	hkl
30.092	934	111
34.885	999	200
50.164	570	220
59.614	314	311
62.555	162	222
73.668	64	400
81.580	102	331
84.175	156	156

SrO (Número 75-0263).

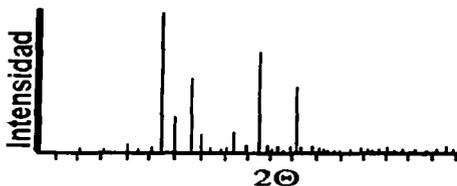
Óxido de estroncio.

Sistema: Cúbico. Grupo espacial: $Fm\bar{3}m$.

a: 5.1396 b: c: Å.

α: β: γ:

Ref: Primak W., J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2043.



2θ	Int.	hkl	2θ	Int.	hkl
11.568	3	110	60.513	21	543
16.387	2	200	61.841	9	046
20.105	39	211	63.153	24	633
23.255	1	220	64.450	12	642
26.046	5	310	65.733	3	037
28.582	999	222	68.262	20	156
30.927	98	321	69.510	32	800
33.122	299	400	70.747	22	811
35.194	58	411	71.975	13	820
37.166	11	420	73.195	16	653
39.051	6	332	74.407	8	822
40.864	7	422	75.611	22	743
42.612	63	431	76.810	47	662
45.946	31	521	78.002	6	257
47.544	342	440	79.190	29	048
49.102	25	433	80.372	6	019
50.624	4	600	81.550	5	248
52.114	36	611	82.725	19	921
53.574	9	026	83.897	1	664
55.007	26	541	85.066	14	158
56.416	299	622	87.398	8	763
57.802	25	136	88.563	33	844
59.167	38	444	89.727	12	358

Gd₂O₃ (Número 76-0155).

Óxido de gadolinio.

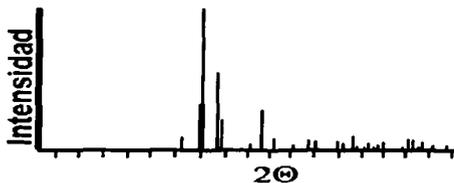
Sistema: Cúbico. Grupo espacial: $I2_3$

a: 10.81(2) b: c: Å.

α: β: γ:

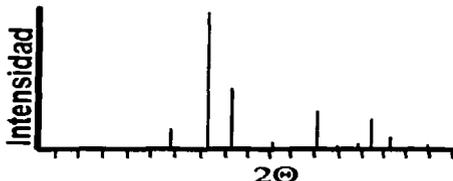
Ref. Zachariasen W. H., Mat.-Naturvidensk Kl. I (1928) 1928.

TESIS CON
FALLA DE ENLACE



CuO (Número 80-0076).
 Óxido de cobre.
 Sistema: Monoclínico. Grupo espacial: C2/c.
 a: 4.6797(5) b: 3.4314(4) c: 5.1362(6) Å.
 α: β: 99.262(5) γ:
 Ref.: García-Martínez O., et. al. Solid State
 Ionics 63 (1993) 442.

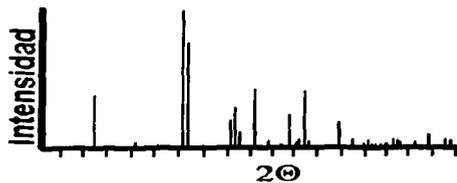
2θ	Int.	hkl	2θ	Int.	hkl
32.480	55	110	68.017	89	220
35.385	258	002	68.852	3	221
35.539	999	110	71.838	2	312
38.640	442	111	72.337	63	311
38.970	162	200	72.812	3	221
46.252	14	121	74.865	33	311
48.851	194	202	75.234	36	222
51.228	9	112	79.559	1	023
53.355	69	020	80.265	11	114
56.587	6	021	82.545	37	313
58.164	96	202	82.857	32	222
61.517	81	113	83.343	2	312
65.662	96	022	83.690	21	400
66.340	60	311	86.806	8	223
66.513	34	310	87.741	1	114
67.728	85	113	89.575	14	131



Cu₂O (Número 75-1531).
 Óxido de cobre.
 Sistema: Cúbico. Grupo espacial: Pn $\bar{3}$ m.
 a: 4.26 b: c: Å.
 α: β: γ:
 Ref.: Niggli P., Z. Kristallogr. 57 (1922) 253.

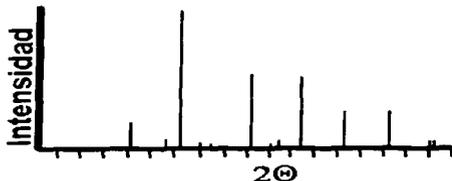
2θ	Int.	hkl
29.633	54	110
36.503	999	111
42.402	348	200
52.581	11	211
61.520	267	220
65.703	1	221
69.753	3	310
73.699	199	311
77.567	43	222
85.153	2	321

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



Sr_2RuO_3 (Número 88-1075).
 Rutenato de estroncio.
 Sistema: Tetragonal. Grupo especial: $I4/mmm$.
 a : 3.8724(3) b : c : 12.7423(1) Å.
 α : β : γ :
 Ref.: Ebbinghaus S., Solid State Ionics **101** (1997) 1369.

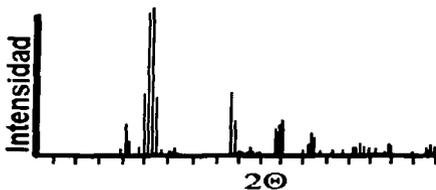
2Θ	Int.	hkl	2Θ	Int.	hkl
13.889	248	002	65.145	131	206
23.999	14	101	68.041	27	118
27.987	5	004	68.476	66	220
31.231	999	103	70.266	5	222
32.678	628	110	70.802	27	109
35.660	1	112	73.713	1	301
42.427	136	105	74.389	1	0010
42.534	219	006	75.526	1	224
43.550	59	114	75.749	6	217
46.887	286	200	77.175	46	303
49.140	21	202	77.545	32	208
53.345	1	211	77.959	59	310
54.648	156	116	79.667	1	312
55.493	4	204	83.637	8	1110
55.756	7	107	84.044	48	305
57.417	271	213	87.909	27	1011
57.844	27	008	89.296	24	219



SrRuO_3 (Número 25-0912).
 Rutenato de estroncio.
 Sistema: Ortorrómico. Grupo espacial:
 a : 5.56 b : 5.55 c : 7.86 Å.
 α : β : γ :
 Ref.: Van Loan, Am. Ceram. Soc. Bull., **51** (1972) 231.

2Θ	Int.	hkl
22.605	20	002
28.035	10	012
32.171	100	200
37.931	7	103
46.156	55	004
52.066	7	130
54.264	8	302
57.437	50	132
67.357	30	224
76.657	30	332
85.381	8	404
85.849	8	044
94.610	25	152

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



$\text{Sr}_2\text{RuGdO}_6$ (Número: 51-0497).
 Rutenato de estroncio gadolino.
 Sistema: Monoclinico. Grupo espacial: $P2_1/n$.
 a: 5.7978(2) b: 5.8317(2) c: 8.2165(3) Å.
 α : β : 90.325(2) γ :
 Ref.: Doi, Y., J. Phys. : Condens. Matter, 11
 (1999) 4813.

2 θ	Int.	hkl	2 θ	Int.	hkl	2 θ	Int.	hkl
18.658	12	011	54.533	177	132	88.859	31	152
21.613	165	110	54.611	119	204	88.965	47	316
21.631	82	002	54.612	189	132	88.971	41	136
24.165	16	111	54.655	206	024	89.011	53	424
24.245	15	111	54.684	216	312	89.118	37	244
30.661	503	020	54.923	234	312	89.165	47	136
30.702	993	112	54.929	89	204	89.230	54	512
30.829	999	112	60.496	10	133	89.530	39	424
30.845	484	200	63.844	69	040	89.546	58	316
32.585	22	021	63.940	159	224	89.555	54	512
36.146	16	121	64.228	151	224	97.178	39	440
36.236	10	013	64.264	74	400	97.285	26	008
36.238	25	211	64.963	11	041	104.961	14	060
36.358	15	103	68.260	11	042	105.112	31	352
44.048	563	220	68.314	11	134	105.160	36	336
44.086	304	004	68.453	10	134	105.291	26	208
45.433	16	023	72.580	71	240	105.313	34	352
45.435	13	221	72.633	71	332	105.435	42	532
45.526	11	221	72.689	83	116	105.462	44	028
48.146	10	123	72.837	72	332	105.766	38	336
48.436	11	213	72.876	75	420	105.772	47	532
49.451	32	130	72.893	87	116	105.829	20	208
49.499	15	222	80.845	62	044	105.841	19	600
49.525	20	114	80.964	36	404	113.554	25	260
49.669	25	222	81.489	35	404	113.712	33	444
49.695	12	114	84.784	10	150	113.798	43	228
49.699	14	310	85.780	9	151	114.280	33	444
50.745	16	131	88.793	30	152	114.367	40	228
50.787	23	131	88.858	46	244	114.379	36	620

TESIS CON
 FALDA DE ORIGEN



$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Número: 88-0933).
 Rutenocuprato de estroncio gadolinio.
 Sistema: Tetragonal. Grupo espacial: $P4/mmm$.
 a : 3.842(6) b : c : 11.577(8) Å.
 α : β : γ :
 Ref.: Tang K. B., et. al. Physica C:
 Superconductivity **282** (1997) 947.

2 θ	Int.	hkl	2 θ	Int.	hkl	2 θ	Int.	hkl
7.636	78	001	53.317	4	203	74.253	2	118
15.307	63	002	53.948	21	211	74.548	4	301
23.150	12	100	55.566	12	007	75.914	13	207
24.410	124	101	55.811	7	212	76.123	8	302
27.871	20	102	57.587	11	204	77.647	5	224
30.895	15	004	58.688	114	116	78.396	18	109
32.895	999	103	58.830	311	213	78.768	78	303
32.970	988	110	60.992	24	107	80.627	19	217
33.892	5	111	62.857	36	205	80.833	11	312
36.536	5	112	64.378	3	008	82.292	10	225
38.960	84	104	66.146	20	117	83.071	1	119
40.611	58	113	67.933	7	215	83.398	7	313
45.808	47	105	68.982	70	206	83.501	5	0010
47.098	81	006	69.156	89	220	83.664	8	208
47.319	263	200	69.395	38	108	86.968	9	305
48.006	4	201	71.315	3	222	87.904	28	226
50.026	9	202	73.640	1	009	88.128	21	1010
51.884	13	115	73.851	1	216	88.291	13	218
53.114	1	106	74.019	1	223			

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN