

00323

7



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias

“Síntesis y caracterización del sistema superconductor RuSr₂GdCu₂O₈”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE FÍSICO

PRESENTA

ÁNGEL MOISÉS ARÉVALO LÓPEZ

Directora de Tesis Dra. VIVIANNE MARQUINA FÁBREGA



2003 FACULTAD DE CIENCIAS SECCION DE GRADUADOS

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Autoriza a la Dirección General de Colegiados de la
UNAM a dilucidar en formato electrónico el contenido de
este trabajo. (SECCIONAL)
NOMBRE: Angel Moisés Arévalo López
FECHA: 13 de febrero 2003.
FIRMA: [Signature]

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Síntesis y caracterización del sistema superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$ "

realizado por Arévalo López Angel Moisés

con número de cuenta 09954343-1, quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis
Propietario

Propietario Dra. Vivianne Marquina Fábrega [Signature]

Propietario Dr. Raúl Escamilla Guerrero [Signature]

Propietario Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez [Signature]

Suplente M. en C. Raúl Wayne Gómez González [Signature]

Suplente Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki [Signature]

Consejo Departamental de Física

[Signature]

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

A mis padres y maestros

Agradecimientos

Con todo cariño dedico éste trabajo y lo que representa a todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron para la realización del mismo.

A la Dra. Vivianne Marquina Fábrega, asesora y directora de esta tesis, a la cual expreso mi más profundo agradecimiento por su apoyo y asesoría en todo momento.

Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero, al M. En C. Raúl Wayne Gómez González, al Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki y al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez por sus acertados comentarios que enriquecieron éste trabajo.

A mi familia, por su apoyo y presión, sin los cuales no habría podido concretarse éste trabajo.

A todos mis amigos, los cuales no menciono y no por falta de memoria, sino por falta de espacio.

Índice

Introducción	1
Capítulo 1 Compuesto Superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	6
1.1 Propiedades del compuesto superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	6
1.2 Estructura	11
Capítulo 2 Síntesis y Caracterización del Sistema Superconductor $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	14
2.1 Síntesis	14
2.2 Difracción de rayos X	15
2.2.1 Condiciones experimentales	16
2.3 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura	16
2.3.1 Condiciones experimentales	18
2.4 Espectroscopia Mössbauer	18
2.4.1 Corrimiento isomérico (δ)	20
2.4.2 Interacción cuadrupolar eléctrica (ΔQ)	20
2.4.3 Interacción dipolar magnética	21
2.4.4 Diseño experimental	22

Capítulo 3 Análisis y Discusión de	
Resultados Experimentales	25
3.1 Mediciones por difracción de rayos X	25
3.2 Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura	28
3.3 Estudios de espectroscopia Mössbauer	29
Conclusiones	41
Apéndice I Superconductividad	43
I.1 Conductividad eléctrica	43
I.2 Propiedades magnéticas	44
I.2.1 Superconductores Tipo I	44
I.2.2 Termodinámica de la Transición de fase	45
I.2.3 Superconductores Tipo II	47
I.3 Ecuaciones de London	48
I.4 Teoría BCS	52
I.4.1 Interacción electrón-fonón	53
I.4.2 Pares de Cooper	54
Apéndice II Índices de Miller	56
Referencias	59
Lista de Figuras	
Lista de Tablas	

Introducción

Superconductividad es el nombre dado a una combinación de propiedades eléctricas y magnéticas que aparecen en ciertos materiales cuando son enfriados a temperaturas extremadamente bajas. Tales temperaturas se volvieron alcanzables en 1908 cuando Kamerlingh Onnes, en la Universidad de Leiden, pudo licuar helio y con ello logró alcanzar temperaturas alrededor de los 4 K.

Una de las primeras investigaciones que hizo Onnes a bajas temperaturas fue el estudio de la variación térmica de la resistencia eléctrica de los metales. Era sabido que la resistencia de los metales disminuía cuando se enfriaban por debajo de la temperatura ambiente, pero no se sabía el valor límite de la resistencia cuando la temperatura se aproxima a 0 K. Onnes, midió la resistencia del mercurio (que era el metal más puro que se podía conseguir en esa época) y encontró que su valor disminuía mucho a bajas temperaturas, lo cual no era sorprendente. Sin embargo, también encontró que, en lugar de que la resistencia disminuyera monótonamente mientras la temperatura se hacía menor, la resistencia caía repentinamente alrededor de los 4 K y, por debajo de esta temperatura, el mercurio no exhibía resistencia eléctrica alguna. Además, esta abrupta transición al estado de resistencia cero no estaba restringida al metal puro, ya que ocurría aún si el mercurio tenía impurezas. Onnes reconoció que había descubierto un nuevo estado de la materia, con

propiedades completamente distintas a las conocidas, al que llamó "estado superconductor".

El mismo Kamerlingh Onnes descubrió que la superconductividad desaparece (es decir la resistencia eléctrica se restaura) si el material se encuentra en presencia de un campo magnético suficientemente intenso. Posteriormente (1933) Meissner y Ochsenfeld descubrieron que un metal en el estado superconductor tiene propiedades magnéticas sorprendentes, muy distintas a las conocidas a temperaturas ordinarias (efecto Meissner: capacidad del material de cancelar cualquier flujo magnético dentro de él, es decir, diamagneto perfecto; ver Apéndice I: Superconductividad).

En 1950 se mostró que la temperatura de transición al estado superconductor depende de la masa isotópica de los átomos que conforman el metal. Esto sugiere que en la superconductividad interviene la interacción entre los electrones de conducción y el movimiento vibracional de los iones del metal (interacción fonón-electrón). Aún con esta pista transcurrieron siete años más antes de que Leon Cooper, Robert Schrieffer y John Bardeen, en la Universidad de Illinois, desarrollaran una teoría microscópica satisfactoria de la superconductividad (llamada BCS).

El éxito de esta teoría no se limitó a explicar lo que se sabía acerca de la superconductividad, sino que, además, proporcionó expresiones analíticas para los fenómenos observados en el laboratorio. La teoría está basada en pares coherentes de electrones, tales que todos los pares tienen el mismo momento total. Para que se produzca esta atracción, es

decir para que los electrones se apareen, es necesario que se encuentren en un entorno tal que exista una fuerza atractiva de largo alcance que domine sobre la repulsión coulombiana (ver Apéndice I: Teoría BCS).

A través de los años ha habido muchos intentos para encontrar compuestos que se vuelven superconductores a mayores temperaturas. En setenta años, la temperatura de transición fue incrementada de 4 K del Hg, en 1911, hasta los 23 K en el Nb₃Ge, en 1972. Este último mantuvo el record hasta el descubrimiento de los nuevos óxidos superconductores en 1986. Los óxidos metálicos fueron estudiados a mediados de los años setenta y se encontró que algunos de ellos poseían temperaturas de transición alrededor de 13 K, notablemente altas para la pequeña concentración de electrones libres que tienen estos materiales para el transporte de electricidad.

La búsqueda empezó gracias a los descubrimientos de Bednorz y Müller, de una nueva clase de óxidos superconductores de alta temperatura crítica, con temperaturas de transición en el intervalo de 30-40 K (Cu-Ba-La-O) [Bednorz y Müller, 1986] y con Chu, Wu y colaboradores en el intervalo de 90-100 K (Y-Ba-Cu-O) [Chu et al., 1987]. La característica común de estos nuevos superconductores es que tienen planos de óxido de cobre (Cu-O₂) separados por iones divalentes y trivalentes. La conductividad en el estado normal es anisotrópica, con mucha mayor conductividad en la dirección de los planos que en la dirección transversal. Por esto se cree que la superconductividad se genera en estos planos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El objetivo primordial del estudio de los superconductores de alta temperatura de transición superconductor es poder proveer de una teoría que elucide el mecanismo por el cual estos materiales tienen tales temperaturas de transición y así generar nuevos compuestos superconductores. Uno de los métodos experimentales más socorridos para el estudio de estos materiales es la sustitución parcial de unos elementos por otros para determinar los cambios que sufren sus propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y superconductoras, y así poder determinar el mecanismo que hace posible la superconductividad.

La motivación en este trabajo es estudiar al compuesto superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, ya que presenta una propiedad muy interesante: la coexistencia de la superconductividad y el ferromagnetismo (FM) con $T_{\text{Curie}} > T_c$ (T_{Curie} : temperatura de Curie, temperatura a la cual el material se vuelve ferromagnético; T_c : temperatura crítica, temperatura a la cual el material se vuelve superconductor).

El objetivo es determinar los cambios en la estructura cristalina, en la temperatura crítica, así como estudiar los campos eléctricos y magnéticos internos. Para esto, una fracción del Ru se sustituyó con ^{57}Fe , para utilizarlo, en espectroscopia Mössbauer, como sonda y sensor de los sitios que ocupa el hierro en la estructura cristalina. El sistema estudiado fue el $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ con $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2 .

El trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera: En la primera parte se da una introducción general; en el primer capítulo se hace una revisión general de los rutenatos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

y de las propiedades del compuesto $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$; en el segundo capítulo se describe la metodología de la síntesis, la caracterización de los materiales sintetizados por: espectros de difracción de rayos X, medidas de la resistencia eléctrica en función de la temperatura y la obtención de espectros Mössbauer; en el tercer capítulo se discuten e interpretan los resultados experimentales y en la última parte se dan las conclusiones del presente trabajo.

En este trabajo se utiliza T_{Curie} o T_{N} dependiendo de la referencia citada (T_{N} : temperatura de Neel, temperatura a la cual el material se vuelve antiferromagnético) debido a la discusión aún vigente sobre el carácter magnético del compuesto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1

Compuesto Superconductor

$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

1.1 Propiedades del compuesto superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

En años recientes, el descubrimiento de compuestos basados en Ru (en los que la superconductividad de alta temperatura crítica coexiste con el ferromagnetismo) inició numerosas investigaciones, tanto teóricas como experimentales. Bauernfeind et al. en 1995 reportaron la primera síntesis de $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) y $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Ru-1222) con Ln = Sm, Eu, y Gd. Para el Ru-1222 detectaron una transición superconductor por debajo de los 45 K cuando $0.3 \leq x \leq 0.5$. Sin embargo en el Ru-1212, aunque fue detectada una caída de resistencia, no se detectó la señal característica en las medidas de susceptibilidad con corriente alterna (efecto Meissner) [Bauernfeind et al., 1995].

Independientemente, Onno confirmó la superconductividad en el Ru-1212 y detectó una fuerte señal magnética debajo de los 100 K en el $\text{RuSr}_2\text{Sm}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, que atribuyó a fases magnéticas secundarias [Onno, 1995].

Los primeros en proponer la coexistencia del ferromagnetismo y la superconductividad en el

$\text{RuSr}_2\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (R = tierra rara) fueron Felner y colaboradores en 1997 [Felner et al., 1997].

Debido a que en estos compuestos coexisten la superconductividad y el ferromagnetismo se vuelven comparables con algunos compuestos intermetálicos superconductores, con la diferencia que éstos tienen $T_{\text{Curie}} < T_c$ (e.g. RRh_4B_4 , RMO_6S_8 , $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, R:tierra rara).

En diversos laboratorios en los que se ha estudiado el Ru-1212 se han reportado resultados contradictorios. Los datos publicados de este material van de muestras sin ninguna señal diamagnética en medidas de susceptibilidad magnética [Felner et al., 1999], hasta muestras con señales de resistencia cero y señales diamagnéticas cuando la muestra se enfría en ausencia de campo, pero sin encontrar señales Meissner cuando el enfriamiento es con un campo constante [Otzschki et al., 1999; Chu et al., 2000; Meng et al., 2001; Lorenz et al.; 2001], y muestras con una señal diamagnética intensa al aplicarles un campo constante mientras se enfría [Bernhard et al., 2000]. Aunque los compuestos fueron sintetizados en diferentes laboratorios, son química y estructuralmente comparables entre sí, aunque se demostró que las propiedades superconductoras son extremadamente sensibles a los procesos de síntesis y de tratamiento térmico [Bauernfeind et al., 1995; Lorenz et al., 2001]. Esto podría explicar algunos de los resultados contradictorios en la literatura.

A pesar de las exhaustivas investigaciones, el entendimiento de los ordenamientos magnético y superconductor aún se ve lejano; en particular, su coexistencia y como se afectan mutuamente, es aún materia de grandes polémicas. Por

ejemplo, en los compuestos intermetálicos ($T_{\text{Curie}} < T_c$), la coexistencia de la superconductividad con el ferromagnetismo se explica a partir de que el ión magnético se encuentra fuera del camino de conducción, debilitando la interacción entre el momento magnético local y los pares de Cooper [Maple y Fisher, 1982]; en cambio, en los superconductores convencionales de función de onda-s, los momentos magnéticos locales rompen fácilmente a los pares de Cooper y la superconductividad desaparece totalmente en presencia de tan solo 1% de impurezas magnéticas [Matthias et al., 1958].

En los ruteno-cupratos los iones magnéticos de Ru se encuentran separados de los planos de CuO_2 , donde se forman los pares de Cooper. Esto sugeriría un mecanismo para la coexistencia entre la superconductividad y el ferromagnetismo, análogo al de los compuestos intermetálicos; sin embargo, la diferencia con éstos es que hay orden ferromagnético (FM) casi homogéneo sobre un amplio intervalo de temperatura (por encima de la T_c), sugerido por medidas de susceptibilidad dc. Este orden ferromagnético de largo alcance genera un campo magnético interno en los planos de CuO_2 , que puede romper los pares de Cooper y destruir la superconductividad, si el campo interno es mayor que el campo crítico.

Para el compuesto superconductor $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, Pickett et al. proponen varias condiciones físicas bajo las cuales pueden coexistir la superconductividad y el ferromagnetismo [Pickett et al., 1999]. Estos autores llegaron a la conclusión de que el mecanismo más limitante para la superconductividad es el campo de intercambio entre los electrones, que se encuentra en las superficies de Fermi y

que el parámetro de orden superconductor puede desarrollar una variación espacial con momento total distinto de cero, como se describe en las teorías del tipo Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov [Fulde y Ferrell, 1964; Larkin y Ovchinnikov, 1965].

Otro aspecto interesante de la coexistencia del magnetismo con la superconductividad en estos superconductores es la posible formación de una fase espontánea de vórtices (SVP) debida a la interacción entre la función de onda de los pares de Cooper y el campo magnético [Ferrel et al., 1997; Matsumota et al., 1979; Greenside et al., 1981]. Esta fase se puede formar si el campo magnético generado por el orden ferromagnético se encuentra entre el campo crítico máximo y el campo crítico mínimo del estado superconductor. Si esto ocurre, el campo magnético interno penetra en el superconductor en líneas de flujo cuantizadas. La formación de una SVP en el Ru-1222 fue propuesta por Sonin y Felner [Sonin y Felner, 1998] y Chu et al. [Chu et al., 2000] han discutido varios escenarios posibles para la formación de la SVP. Cuando el sistema está en la temperatura crítica, de acuerdo al modelo de SVP, el orden ferromagnético prevalece, y se establece una gran correlación entre los momentos magnéticos de los diferentes planos RuO vía el flujo magnético que atraviesa en las capas de CuO_2 .

Para comprender mejor la interacción entre los órdenes magnético y superconductor es de particular interés obtener información acerca del orden magnético (por encima y por debajo de la T_c) y del orden superconductor. El campo interno, 4mT (M =magnetización), del Ru-1212 fue medido por experimentos de rotación de spin de muón a campo cero por

encima y por debajo de su temperatura crítica [Bernhard et al., 1999]. Se encontró que el orden ferromagnético se produce alrededor de los 133 K, de acuerdo a medidas de susceptibilidad dc, y que éste no se altera significativamente con la transición al estado superconductor. Sin embargo, experimentos de difracción de neutrones revelan que el orden magnético es predominantemente antiferromagnético con los momentos del Ru antiparalelos en las tres direcciones cristalográficas (AFM tipo G) [Lynn et al., 2000; Chmaisssen et al., 2000; Jorgensen et al., 2001]. El momento magnético estimado, $\approx 1.18\mu_B$, del ión del Ru a lo largo del eje c es compatible con el estado de bajo espín del Ru^{4+} , aunque experimentos de resonancia magnética nuclear (NMR) en el $\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$, sugieren que el ión de Ru se encuentra en un estado de valencia mixta, con 40% Ru^{4+} ($S=1$) y 60% Ru^{5+} ($S=3/2$) [Tokunaga et al., 2001]. La componente neta del orden antiferromagnético, que fue estimada por medio de difracción de neutrones, no es mayor que $0.1\mu_B$ por ión de Ru, lo cual es apreciablemente menor que el momento magnético del Ru detectado por resonancia magnética nuclear (NMR) [Lynn et al., 2000]. Basándose en experimentos de dispersión magnética, Jorgensen et al. han propuesto que el arreglo de los momentos del Ru a lo largo del eje c es antiferromagnético, con una pequeña componente ferromagnética en los planos *a-b* [Jorgensen et al., 2001].

Una de las preguntas más discutidas acerca de los rutenatos superconductores es si el estado superconductor es microscópicamente homogéneo. Esta discusión se encuentra guiada por el hecho de que la mayoría de las muestras de Ru-1212 sintetizadas por diferentes grupos no muestran una señal diamagnética distinta en la susceptibilidad de campo

constante cuando se reduce la temperatura, i.e. el efecto Meissner típico de un superconductor [Felner *et al.*, 1997; Meng *et al.*, 2001; Lorenz *et al.*, 2001; Bernhard *et al.*, 1999; Xue *et al.*, 2002; Pozek *et al.*, 2002; Felner *et al.*, 2000; Felner *et al.*, 1998]. Sin embargo, posteriormente se reportó una señal Meissner amplia en el $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, pero sólo bajo campos magnéticos muy pequeños y muy por debajo de la temperatura de inicio de la transición superconductor (T_c-onset) [Bernhard *et al.*, 2000].

La transición superconductor, la naturaleza de la superconductividad, los detalles del orden magnético por debajo y sobre la temperatura crítica y los mecanismos de la coexistencia de la superconductividad y el orden ferromagnético en los rutenatos superconductores sigue siendo materia de discusión.

1.2. Estructura

La estructura cristalina del Ru-1212 se muestra en la Fig. 1.1. La simetría del Ru-1212 es tetragonal y su grupo espacial $P4/mmm$ [Bauernfeind *et al.*, 1995; Ono, 1995; Chmaisson *et al.*, 2000; McLaughlin *et al.*, 1999; Kuz'micheva *et al.*, 2001]. La estructura del Ru-1212 se deriva de la bien conocida estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) con los siguientes reemplazos $\text{Y} \Rightarrow \text{Gd}$, capas de $\text{BaO} \Rightarrow$ capas de SrO , y cadenas de $\text{CuO} \Rightarrow$ planos de RuO_2 , debido a que el rutenio atrae dos átomos de oxígeno adicionales. En contraste con el YBCO las capas de RuO_2 están completamente ocupadas por oxígeno, resultando en un cambio de simetría de ortorrómbico (YBCO) a

tetragonal (Ru-1212). El ion de Ru está coordinado octaedralmente y el octaedro RuO_6 se desvía de su posición ideal por una pequeña rotación (cerca de 13°) alrededor del eje c y una pequeña inclinación que reduce el ángulo Cu-O-Ru a 173° (ver Figura 1.2) [McLaughlin et al., 1999]. El eje c ($c=11.5731 \text{ \AA}$) es alrededor de tres veces mayor que el eje a ($a=3.8348 \text{ \AA}$). La casi perfecta relación $a=c/3$ da origen a la formación de microdominios, y los ejes c de dominios adyacentes se alinean en diferentes direcciones principales [Chmaissen et al., 2000; McLaghlin et al., 1999].

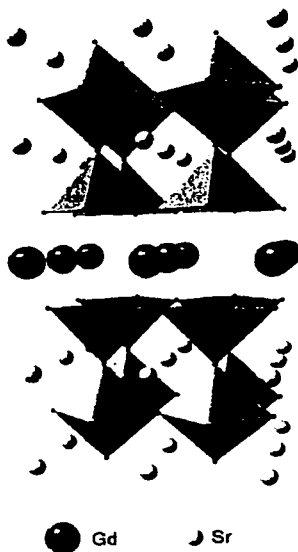


Figura 1.1. Estructura del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ con los átomos de Cu situados en el centro de la base de las pirámides cuadradas y los átomos de Ru en los centros de los octaedros [Bernhard et al., 1999]

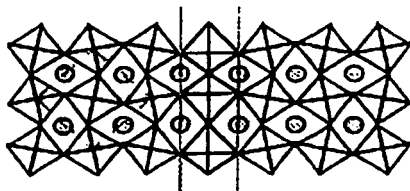
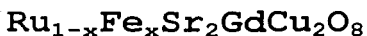


Figura 1.2. Modelo de las rotaciones de los octaedros RuO_6 alrededor del eje c en la estructura $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ [McLaughlin et al., 1999]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 2

Síntesis y Caracterización del Sistema Superconductor



2.1. Síntesis

Los compuestos $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ($x=0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2) fueron sintetizados por la técnica de reacción en estado sólido a presión ambiente de oxígeno, que es comúnmente utilizada para la síntesis de superconductores de alta temperatura [Janaki et al. 2002, McLaughlin et al. 1999], utilizando cantidades estequiométricas de RuO_2 , Fe_2O_3 (enriquecido con el isótopo ^{57}Fe), Gd_2O_3 , SrCO_3 y CuO , en polvo, 99.99% puros.

Los polvos fueron mezclados y molidos en un mortero de ágata y tratados a una temperatura de 900°C (en forma de polvo) durante un lapso de 24 h., para descomponer el SrCO_3 en SrO y CO_2 . Los polvos resultantes se comprimieron en forma de pastillas a una presión de 155 kg/cm^2 las cuales fueron tratadas a una temperatura de 950°C , también durante 24 h. Después de esto se volvieron a moler y empastillar y se colocaron en flujo de oxígeno, a una temperatura de 1050°C durante 72 h.

2.2. Difracción de rayos X

En cristales se considera la dispersión por un gran número de átomos acomodados de acuerdo a un patrón particular. Debido a esto, los dispersores (átomos) pueden considerarse asociados con planos paralelos periódicamente espaciados por una distancia d . Para algunos ángulos de incidencia en estos planos, los rayos-X se dispersan coherentemente y en fase. La condición geométrica requerida para la difracción, ecuación de Bragg, está dada por

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

donde n es un entero, λ es la longitud de onda de los rayos-X incidentes, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo entre el plano y la dirección de propagación de los rayos incidentes.

La ecuación de Bragg sólo provee la condición geométrica para que se observe la difracción. Entonces es necesario nombrar estos planos de un modo sistemático. Un método popularizado por W. H. Miller (índices de Miller) consiste en describir los planos en relación con las intersecciones en los ejes cristalográficos (ver Apéndice II: Índices de Miller).

Gracias a esta técnica se puede identificar la estructura cristalina, determinar la forma y tamaño de la celda unitaria (parámetros de red) y las posiciones atómicas en la celda.

2.2.1. Condiciones experimentales

Para la obtención de los difractogramas de rayos-X de este trabajo se utilizó la técnica de polvos, que permite identificar las fases cristalinas y determinar si se trata de muestras puras o bien una mezcla de varias fases.

Se utilizó un difractómetro SIEMENS D5000, utilizando la radiación de la línea $\text{CuK}\alpha$, monocromada con un filtro de Ni, a un voltaje de 35kV y una corriente de 30mA. El intervalo 2θ de barrido fue de 20° - 100° , con un paso ($\Delta\theta$) de 0.2° cada 5 segundos.

Para el análisis de los difractogramas de rayos-X se utilizó el programa CELREF V3 [Laugier y Bochu, 2003]; para calcular los parámetros de red y el volumen de la celda.

2.3. Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura.

Una de las propiedades para determinar el estado superconductor es la temperatura crítica (T_c), la cual se obtiene de medir la resistencia eléctrica como una función de la temperatura.

La Figura 2.1 esquematiza un diseño típico para la medición de la resistencia eléctrica a bajas temperaturas. En algunos experimentos la muestra se coloca sobre una barra de cobre, muy cerca de un sensor de temperatura (diodo) y una bobina calefactora.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

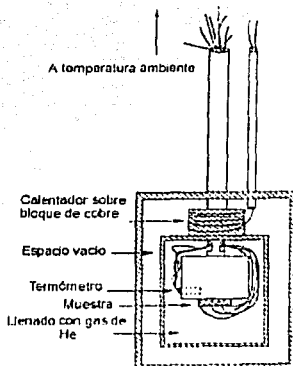


Figura 2.1. Diseño para medición de resistencia a baja temperatura

En este trabajo se utilizó la técnica de cuatro puntas, en la cual se utilizan alambres independientes para medir la corriente y el voltaje; la resistencia se mide determinando los cambios en el voltaje con una fuente de corriente constante separada del medidor de voltaje (ver Figura 2.2). La ventaja de esta técnica respecto a la de dos puntas es que se evita la medición de resistencias eléctricas que provienen no sólo de la muestra, sino también del instrumento de medición.

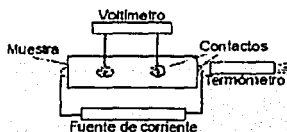


Figura 2.2. Diseño para mediciones de resistencia por la técnica de cuatro puntas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.1. Condiciones experimentales

El sistema criogénico utilizado para hacer mediciones de R vs T fue un crióstato para caracterización de superconductores, marca APD Cryogenics, cuyo intervalo de temperatura es de 12 K a 300 K.

En todas las mediciones se utilizó una corriente de 10 mA, los contactos eléctricos se hicieron con pintura de plata y el sensor de temperatura utilizado fue un diodo de arseniuro de galio.

2.4. Espectroscopia Mössbauer

El efecto Mössbauer es una de las herramientas de análisis más importantes en Física y Química debido a que es capaz de detectar cambios fraccionales de energía del orden de 10^{-13} .

El efecto Mössbauer es la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo. Para que ocurra, es necesario, que la emisión y la absorción de la radiación se realice sin que los núcleos correspondientes reculen, ya que este retroceso toma parte de la energía de radiación. Esto se logra cuando los átomos emisor y absorbedor estén sujetos a la malla cristalina de un sólido y es el cristal el que retrocede como un todo, en cuyo caso la línea de emisión no sufre corrimiento alguno; esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso semejante (absorción

sin excitación fonónica), de forma tal que, en promedio, la energía transmitida a la red, a lo largo de muchos procesos, es la energía de retroceso del átomo libre [Gómez et al. 1976].

La resonancia más popular es, sin lugar a dudas, la transición de 14.4 keV del ^{57}Fe , cuyo precursor es el ^{57}Co , el cual decae, por captura electrónica, al nivel de 136.4 keV del ^{57}Fe , que a su vez puebla el primer estado excitado ($I_e = 3/2$), el cual decae al estado básico ($I_b = 1/2$) emitiendo un fotón de 14.4 keV (ver Figura 2.3), que es el que se utiliza en la espectroscopia Mössbauer.

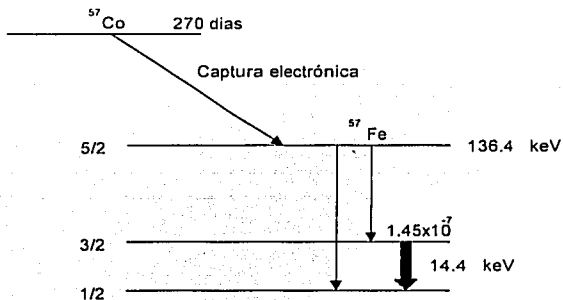


Figura 2.3. Esquema de desintegración del ^{57}Co .

El efecto Mössbauer es idóneo para estudiar las interacciones debidas a la nube de carga y los iones que rodean al núcleo Mössbauer, las tres principales interacciones son:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 1- Corrimiento isomérico.
- 2- Interacción cuadripolar eléctrica.
- 3- Interacción dipolar magnética.

2.4.1. Corrimiento isomérico (δ)

Este efecto es debido a la interacción coulombiana entre la carga electrónica y la carga nuclear, que produce un corrimiento de la velocidad cero en la línea de absorción y viene dado por

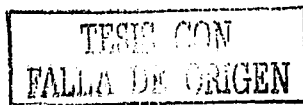
$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z_e R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_F|^2)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, Z_e es la carga del núcleo, R el radio nuclear promedio entre el estado básico y el excitado, $|\Psi_s(0)_A|^2$ y $|\Psi_s(0)_F|^2$ las densidades electrónicas en el origen nuclear de la fuente y el absorbedor respectivamente [Breit, 1958].

2.4.2. Interacción cuadripolar eléctrica (ΔQ)

Este efecto es debido a la interacción cuadripolar eléctrica entre el momento cuadripolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico, el cual produce (en el caso del ^{57}Fe) un desdoblamiento del nivel excitado (degenerado) en dos subniveles (desdoblamiento cuadripolar, ver Figura 2.4). Esta interacción viene dada por

$$\Delta Q = \left(\frac{e^2 q Q}{2} \right) \left(\frac{1 + \eta^2}{3} \right)^{1/2}$$



donde Q es el momento cuadrupolar nuclear, e la carga del protón, q la carga que rodea al núcleo y η el parámetro de asimetría.

En el caso del ^{57}Fe , el estado excitado ($I_e=3/2$) se desdobla en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración, mientras que en el estado básico ($I_b=1/2$) no se rompe la degeneración y, por lo tanto, no sufre desdoblamiento alguno.

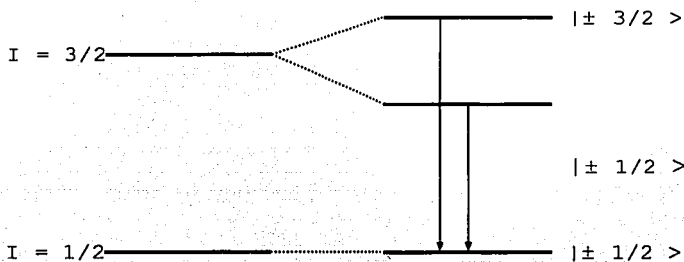


Figura 2.4. Desdoblamiento cuadrupolar para la transición del estado $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$.

2.4.3. Interacción dipolar magnética

Este efecto es debido a la interacción dipolar magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético (efecto Zeeman nuclear), ya sea producido por la red cristalina, por interacciones de intercambio, o por un campo externo aplicado, dando como resultado, en el caso del ^{57}Fe , un desdoblamiento de la línea en seis líneas (ver Figura 2.5).

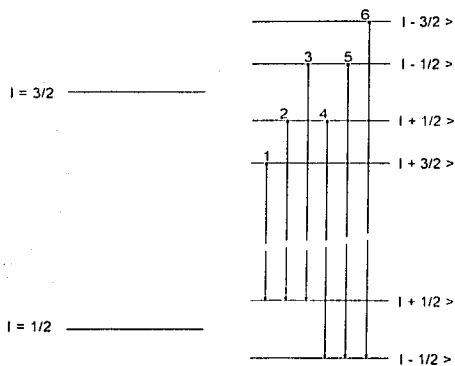


Figura 2.5. Desdoblamiento magnético para la transición del estado $I_a = 3/2$ al estado $I_b = 1/2$.

2.4.4. Diseño experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer se muestra en la Figura 2.6.

La observación de un espectro Mössbauer, requiere de una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor en y fuera de resonancia. Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales del multicanal, de tal forma que con cada canal se pueda asociar esencialmente una velocidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

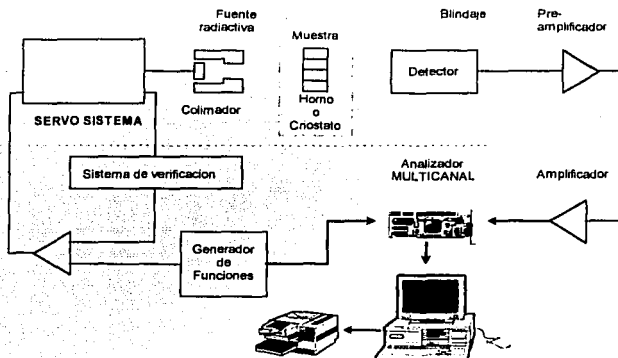


Figura 2.6. Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer

La fuente está fija en el eje de un motor y se cubre con un blindaje de plomo, de tal manera que solamente hay una abertura (colimador) que permite el paso de la radiación al absorbedor y de éste al detector.

El absorbedor puede colocarse en un criostato o en un horno para variar su temperatura, ya que la variación con la temperatura de las diferentes cantidades medidas puede relacionarse con procesos físicos importantes, como transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc.

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector, que es un contador proporcional, y la señal se preamplifica y amplifica. Estos pulsos pasan a la tarjeta multicanal (la cual puede operar en forma de análisis de altura de pulsos o bien como multiescalador) que está instalada en una computadora, en la cual se hace la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

discriminación de la radiación, operándola como analizador de altura de pulsos; con ello se pueden eliminar los pulsos de energías mayores y menores que la de 14.4 keV. Hecho lo anterior, la tarjeta se opera en forma de multiescalador y los datos se registran y almacenan en la computadora.

Para el análisis de los espectros Mössbauer se utilizó el programa *RECOIL 1.05* [Lagarec, 2002], con el uso de éste se obtuvieron los parámetros Mössbauer de todos los sistemas utilizados.

Análisis y Discusión de Resultados Experimentales

3.1. Mediciones por difracción de rayos X

En la Figura 3.1 se observan los patrones de difracción de rayos X del compuesto $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$ con $x=0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2 y se aprecia que la estructura corresponde al sistema Ru-1212, aunque aparece (marcado con * en la Figura 3.1) una impureza que corresponde a la estructura $RuSrO_3$, y se observa que aumenta conforme lo hace la concentración de Fe.

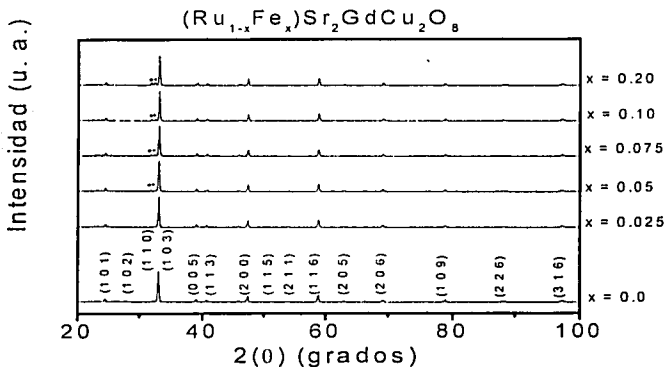


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos-X del sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$. Los picos marcados con * son de la estructura $RuSrO_3$.

La Figura 3.2 muestra los parámetros de red del sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$, calculados a partir del programa CELREF V3. En ésta se observa que el parámetro de red c disminuye con el aumento de la concentración de hierro, mientras que el parámetro de red $a=b$ crece ligeramente.

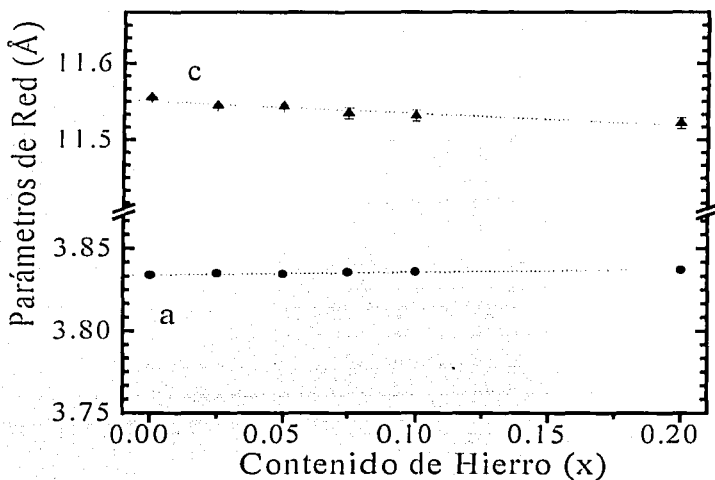


Figura 3.2. Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$.

TESIS CON
FOLIO DE ORIGEN

La Figura 3.3 muestra el volumen de la celda unitaria del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ para las distintas concentraciones de hierro, se observa que conforme aumenta el contenido de hierro, disminuye el volumen; los resultados de Mössbauer, que se discutirán más adelante, corroboran esta tendencia.

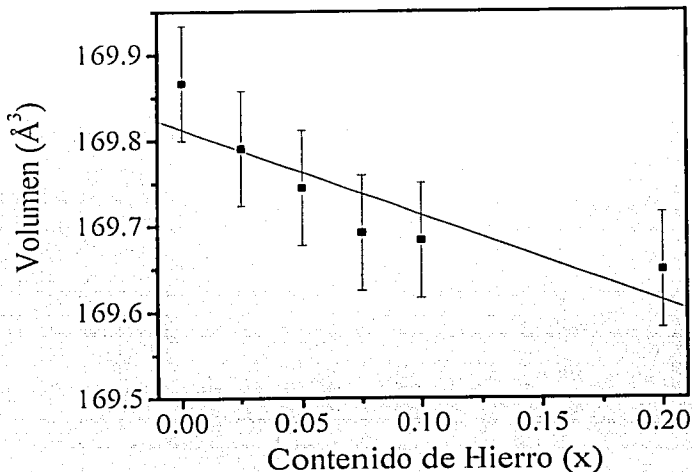


Figura 3.3. Variación del volumen en función de la concentración de hierro de la celda unitaria del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura

La Figura 3.4 muestra la curva de resistencia eléctrica normalizada como una función de la temperatura para el sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$. Como se observa, el valor de la T_c para $x=0$ es de $T_c=26K$, con una T_c -onset= $40K$, mientras que para $x=0.025$ la T_c no se alcanza a observar y tiene una T_c -onset= $25K$, para concentraciones mayores se pierde la superconductividad y la resistencia aumenta al introducir más hierro en la estructura.

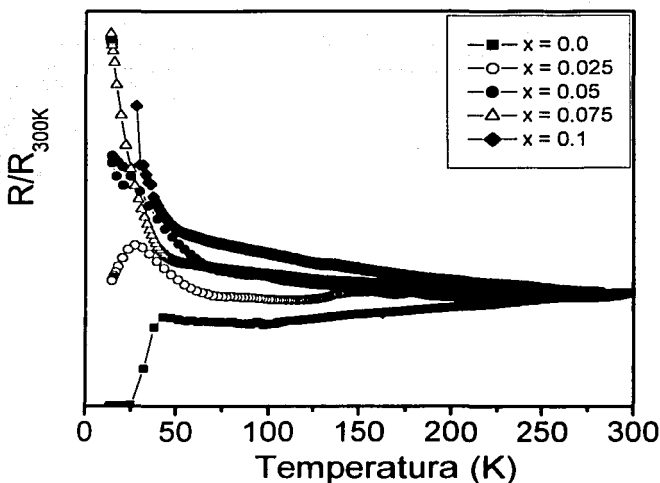


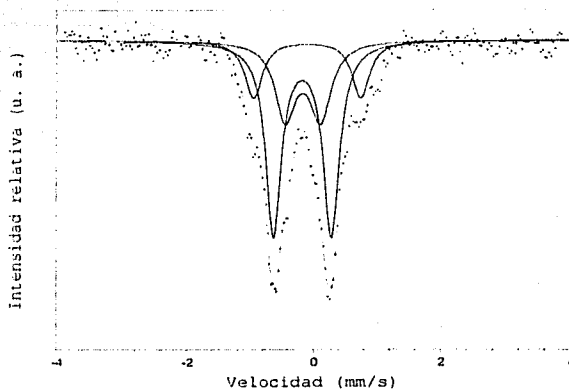
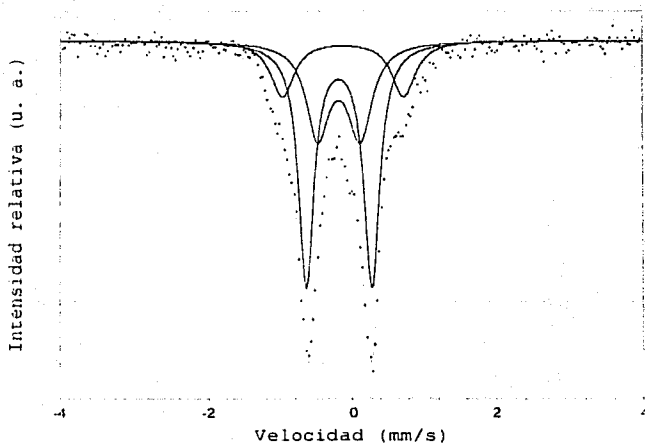
Figura 3.4. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$.

La disminución de la T_c , debido al aumento de la concentración de Fe, se debe a la sustitución de Fe, que no sólo se lleva a cabo en los sitios de Ru, sino también en los sitios de Cu (ver resultados de Mössbauer), lo que afecta la superconductividad, probablemente por el carácter magnético del Fe, generando un rompimiento de pares; también puede deberse a disminución de portadores de carga, generado por pérdida de oxígeno en los sitios de Ru (ver resultados de Mössbauer).

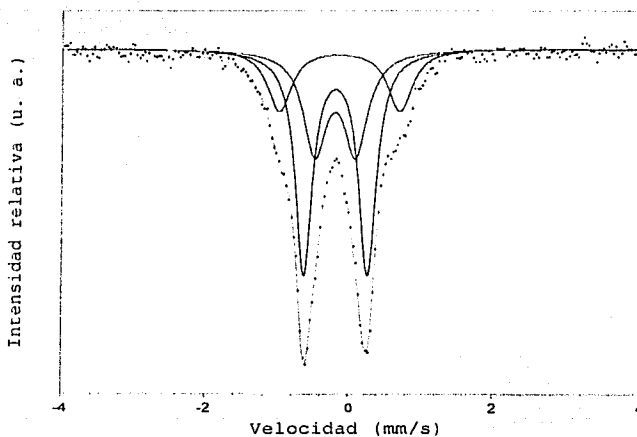
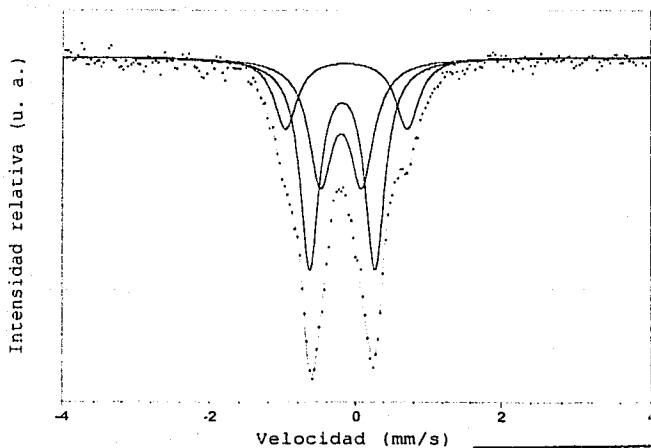
3.3. Estudios de espectroscopia Mössbauer

En las Figuras 3.5-3.9 se muestran los espectros Mössbauer para cada concentración de hierro (x). Cada espectro consta de tres dobletes cuadripolares que corresponden a diferentes sitios que ocupa el hierro en la estructura, donde puede adquirir diferentes coordinaciones con el oxígeno, y cada una de estas configuraciones da lugar a un doblete cuadripolar, caracterizado por un corrimiento isomérico IS (δ), un desdoblamiento cuadripolar (ΔQ) y ancho de línea (Γ), que son característicos de la valencia del hierro y del tensor del gradiente del campo eléctrico que se crea por el ambiente local dado.

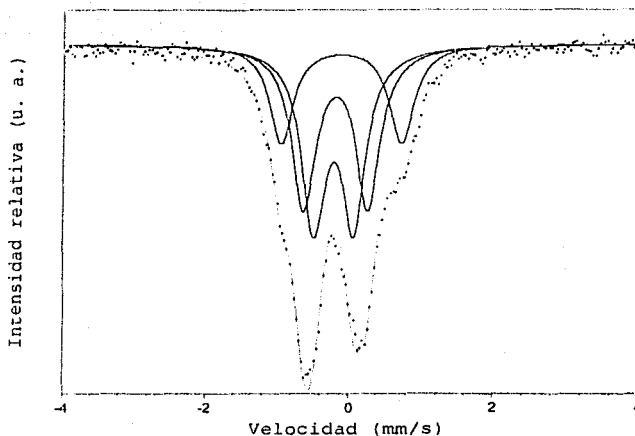
Los datos fueron ajustados con el programa RECOIL 1.05 [Lagarec, 2002], el ajuste se muestra por la curva azul y los subespectros por las curvas rosas.

Figura 3.5. Espectro Mössbauer del $\text{Ru}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ Figura 3.6. Espectro Mössbauer del $\text{Ru}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.7. Espectro Mössbauer del $\text{Ru}_{0.925}\text{Fe}_{0.075}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ Figura 3.8. Espectro Mössbauer del $\text{Ru}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.9. Espectro Mössbauer del $\text{Ru}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 

En la Tabla 3.1. se muestran los parámetros Mössbauer obtenidos para cada concentración y para cada doblete del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Tabla 3.1. Parámetros Mössbauer para el sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$

	X	0.025	0.05	0.075	0.1	0.2
Doblete A	IS_A (mm/s)	-0.0452	-0.0517	-0.0555	-0.0527	-0.0441
	ΔQ_A (mm/s)	0.904	0.911	0.902	0.914	0.8996
	Γ_A (mm/s)	0.31	0.27	0.288	0.322	0.4
	Población (%)	54	52.3	49.6	47.1	37
Doblete B	IS_B (mm/s)	-0.037	-0.05	-0.061	-0.0681	-0.074
	ΔQ_B (mm/s)	0.54	0.58	0.58	0.58	0.56
	Γ_B (mm/s)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	Población (%)	28	29.8	30.8	33.7	40.3
Doblete C	IS_C (mm/s)	0.024	0.002	-0.006	-0.003	0.0262
	ΔQ_C (mm/s)	1.70	1.706	1.692	1.687	1.669
	Γ_C (mm/s)	0.34	0.4	0.4	0.384	0.4
	Población (%)	18	17.9	19.6	19.3	22.7

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para asegurar que la señal era debida a átomos de hierro en la estructura $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, se sintetizaron muestras de las impurezas que podrían formarse durante los procesos de sinterización del sistema estudiado, las cuales son $\text{SrRu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ y $\text{GdCu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. Posteriormente se les estudio por espectroscopia Mössbauer, dopándolas con una concentración de $x=0.05$ de ^{57}Fe .

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los espectros obtenidos para el $\text{SrRu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ y el $\text{GdCu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ respectivamente. En el primer caso, el espectro del $\text{SrRu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ es un singulete, por lo que es claro, que esta impureza no está presente en las muestras de $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. De la misma manera podemos concluir que el $\text{GdCu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ tampoco está presente en nuestras muestras, ya que esta impureza presenta un espectro magnético.

Figura 3.10. Espectro Mössbauer del $\text{SrRu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

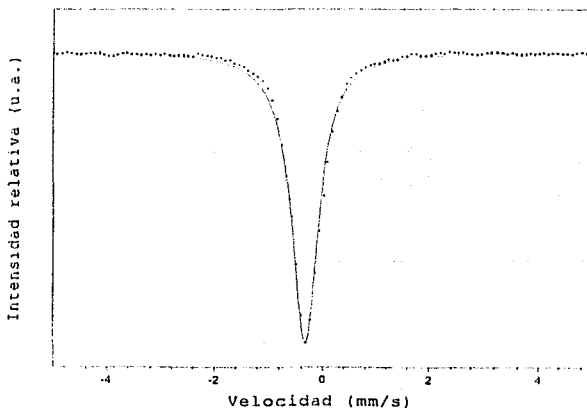
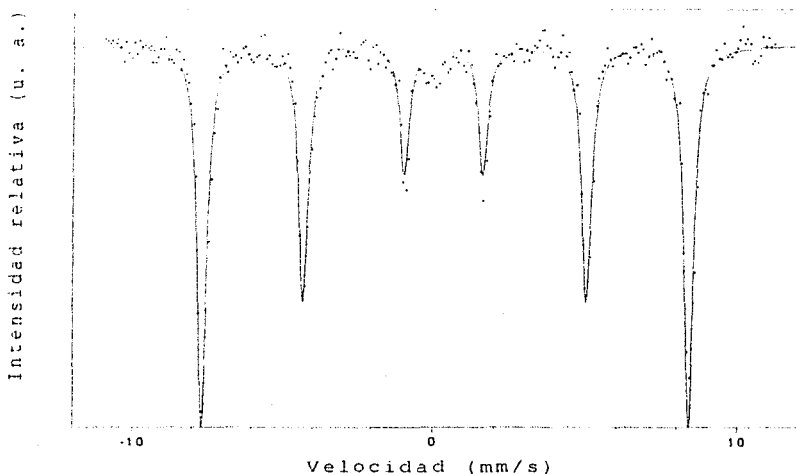


Figura 3.11. Espectro Mössbauer del $\text{GdCu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ 

Después de determinar que los tres sitios ocupados por los átomos de hierro en nuestros espectros pertenecen a la estructura y debido a que en ésta sólo puede sustituir al Cu y al Ru (por limitaciones de radio iónico y de valencia), se sintetizaron dos muestras más de $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, pero en este caso se sustituyó ^{57}Fe en los sitios de Cu con $x = 0.05$ y 0.1 . Obtuvimos sus espectros Mössbauer (Figura 3.12 y 3.13), los cuales también constan de tres dobletes. Por lo tanto hay tres sitios en los que entra el Fe en la estructura, cuyos parámetros son similares al del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$. La diferencia radica en que los sitios no están igualmente poblados (ver Tabla 3.2.).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.12. Espectro Mössbauer del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_{1.95}\text{Fe}_{.05}\text{O}_8$

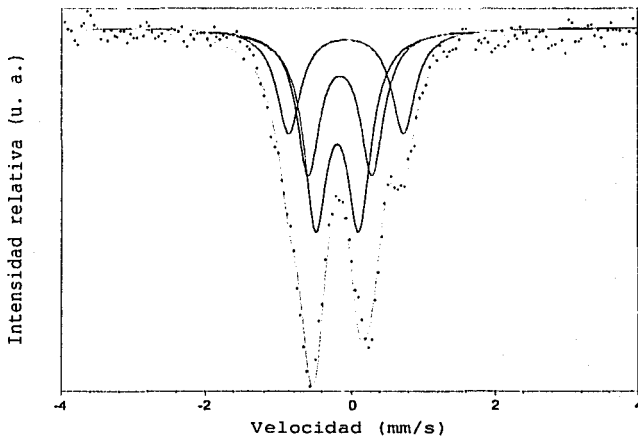
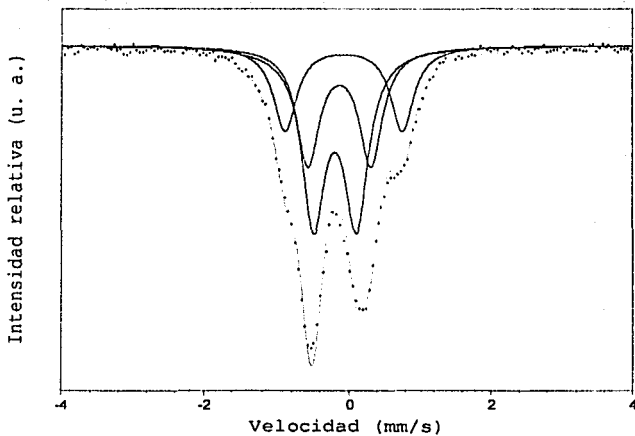


Figura 3.13. Espectro Mössbauer del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_{1.9}\text{Fe}_{.1}\text{O}_8$



TESIS COM
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.2. Parámetros Mössbauer para el sistema
 $\text{Ru}_1\text{Sr}_2\text{GdCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$

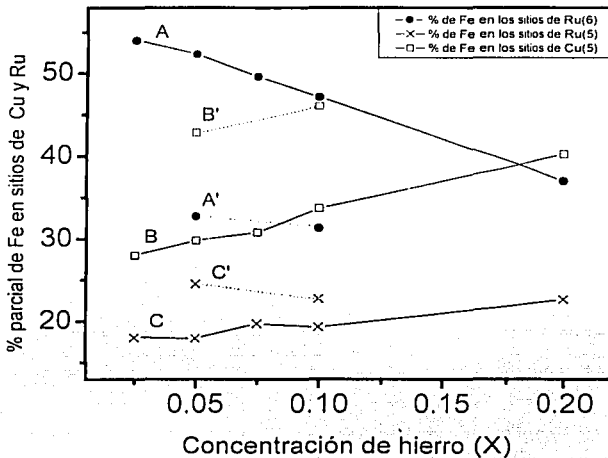
	X	0.05	0.1
Doblete A	IS_A (mm/s)	-0.031	-0.008
	ΔQ_A (mm/s)	0.88	0.876
	Γ_A (mm/s)	0.4	0.4
	Población (%)	32.7	31.3
Doblete B	IS_B (mm/s)	-0.067	-0.069
	ΔQ_B (mm/s)	0.59	0.593
	Γ_B (mm/s)	0.4	0.4
	Población (%)	42.8	46
Doblete C	IS_C (mm/s)	0.05	0.0504
	ΔQ_C (mm/s)	1.608	1.652
	Γ_C (mm/s)	0.4	0.4
	Población (%)	24.5	22.7

La Figura 3.14 muestra la población en cada sitio que ocupan los átomos de hierro en la estructura $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ en función de la concentración de hierro; de aquí podemos concluir que conforme sustituimos Fe por Ru en el sistema, la población en los sitios del doblete A disminuye a costa del aumento en las poblaciones de los dobletes B y C; también de la sustitución de Fe por Cu en el sistema (líneas punteadas) podemos concluir que los sitios pertenecientes al doblete B son sitios de Cu, debido a que en la sustitución de Fe por Ru se observa un cambio drástico entre las poblaciones del doblete A y B, por lo que, implícitamente, se concluye que los sitios del doblete A son sitios de Ru.

Figura 3.14. Porcentaje de ocupación del ^{57}Fe en los dobletes A, B y C.

Línea continua: Sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$.

Línea punteada: Sistema $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_8$.



Para asignar el sitio que ocupa el Fe en la estructura debido al doblete C se tomarán en cuenta los siguientes aspectos que aparecen en la literatura:

Awana *et al.* estudian por difracción de neutrones y espectroscopia Mössbauer al sistema $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.3}$ y reportan un espectro Mössbauer consistente en tres dobletes, cuyos desdoblamientos cuadrupolares son aproximadamente de 0.71 mm/s, 1.61 mm/s y 0.6 mm/s. La asignación que dan a los sitios que ocupa el Fe son: el doblete de 0.71 mm/s lo asocian con Fe^{3+} en alto-espín o Fe^{3+} en bajo-espín en los sitios correspondientes al Ru de nuestra estructura con

coordinación seis, el doblete 1.61 mm/s con Fe^{3+} también en los sitios correspondientes al Ru de nuestra estructura con coordinación cinco, y el doblete de 0.6 mm/s con Fe^{3+} en alto-spin a los sitios de Cu en coordinación cinco [Awana et al., 2002]. También reportan que la población total de hierro en los sitios correspondientes al Ru de nuestra estructura sólo es de 54% (aún cuando utilizan $x=1$) y en los sitios de Cu de 46%, lo que sugiere que a altas concentraciones la población en los sitios de Ru y Cu tienden a igualarse.

Con estos antecedentes se propone que el doblete A ($\Delta Q=0.906 \pm 0.008$ mm/s) se asocia con átomos de Fe^{3+} en los sitios de Ru en coordinación seis; el doblete B ($\Delta Q=0.568 \pm 0.028$ mm/s) se encuentra asociado con átomos de Fe^{3+} en los sitios de Cu en coordinación cinco; y el doblete C ($\Delta Q=1.691 \pm 0.015$ mm/s) asociado con átomos de Fe^{3+} en los sitios de Ru en coordinación cinco. Esta última asignación, implica una pérdida de oxígeno en los sitios de Ru, lo cual explicaría la disminución del volumen conforme aumenta la concentración de hierro.

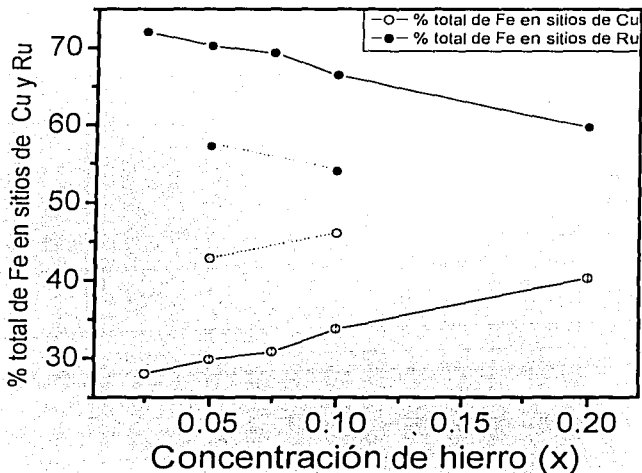
La Figura 3.15 muestra que la población de Fe en los sitios de Ru y Cu tiende al 50% al aumentar la concentración de hierro, lo cual concuerda con lo reportado por Awana et al., lo que no es sorprendente dada la similitud estructural entre los dos sistemas estudiados. [Awana et al., 2002].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.15. Porcentaje de ocupación total de Fe en los sitios de Ru y de Cu.

Línea continua: Sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$.

Línea punteada: Sistema $RuSr_2GdCu_{2-x}Fe_xO_8$.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ahora bien, para explicar la pérdida de la superconductividad conforme aumenta la concentración de hierro, consideramos que la intrusión de un ión magnético en los lugares del Cu favorece el rompimiento de pares [Maeno *et.al.*, 1987; Takayama-Muromachi *et.al.*, 1987], por lo que disminuye el valor de la T_c .

En conclusión se propone que el mecanismo posible para explicar la disminución en el valor de la T_c del sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$ es la disminución de huecos en los planos de $Cu-O_2$ [Escamilla *et.al.*, 2003] y el rompimiento de pares de

Cooper debido a la sustitución de un ión magnético en el sitio del Cu.

El carácter magnético del Fe también juega un papel importante en este sistema, debido a que también presenta una transición magnética, pero para concluir sobre sus efectos hacen falta otros estudios, e.g. mediciones de susceptibilidad magnética (llevándose acabo actualmente).

Conclusiones

En este trabajo se presentó un estudio de resistencia eléctrica en función de la temperatura, difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer del sistema superconductor $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$, realizando una sustitución catiónica de rutenio por hierro.

A partir del análisis del sistema por mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, se tiene que el valor de la T_c disminuye con el aumento en la concentración de hierro.

Los resultados de rayos X muestran que la estructura tetragonal se mantiene, aunque existe un decremento del volumen de la celda unitaria conforme la concentración de hierro aumenta; esto puede deberse a que hay pérdida de oxígeno en los octaedros de Ru cuando se lo sustituye con Fe.

Nuestros resultados de espectroscopia Mössbauer muestran espectros consistentes en tres desdoblamientos cuadripolares. Se propone que el hierro ocupa los sitios de Ru, con dos tipos de coordinación y, también, los sitios de Cu. Conforme aumenta la concentración tiende a homogeneizarse la distribución entre los sitios de Ru y Cu, lo que concuerda con lo reportado por Awana et al., quienes reportan una población de 54% en los sitios de Ru y de 46% en los sitios

de Cu, cuando sustituyen enteramente Ru por Fe [Awana *et al.*, 2002].

Proponemos que la disminución de la T_c con el aumento de la concentración de hierro se debe a la inserción de iones magnéticos en los sitios de Ru y en los de Cu, afectando al sistema de dos maneras: por el rompimiento de pares de Cooper [Maeno *et al.*, 1987; Takayama-Muromachi *et al.*, 1987] y por una disminución de portadores en el reservorio de carga en los octaedros de Ru, debido a la disminución de oxígeno en éstos [Tarascon y Bagley, 1992].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Superconductividad

I.1. Conductividad Eléctrica

A muy bajas temperaturas la resistividad eléctrica de un metal sigue la ley $\rho = \rho_0 + \beta T^5$. Algunos superconductores siguen esta ley por encima de su temperatura de transición superconductor (T_c). Pero cuando el sistema alcanza la temperatura de transición algo drástico pasa: la resistencia cae abruptamente a cero. Esto es, la conductividad es infinita, lo cual implica que si en el material se establece una corriente, ésta persistirá por siempre. Sin embargo hay ciertos límites:

- 1- Si se aplica un campo magnético la T_c disminuye. Para un campo magnético suficientemente grande T_c=0, significando que la superconductividad ha desaparecido.
- 2- Existe una corriente crítica para la cual la superconductividad desaparece.
- 3- Para corrientes alternas, la frecuencia no debe ser demasiado grande.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.2. Propiedades Magnéticas

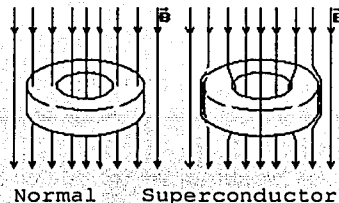
Según sus propiedades magnéticas los superconductores se clasifican en dos tipos: I y II.

I.2.1. Superconductores Tipo I

Todos los elementos que son superconductores, excepto el Nb, son superconductores Tipo I. Su superconductividad desaparece si son expuestos a un campo magnético mayor o igual que un campo crítico $H_c(T)$ (que es dependiente de la temperatura). El campo crítico cuando el material se encuentra a la temperatura crítica es cero, es decir $H_c(T_c)=0$. Una buena aproximación de la dependencia de la temperatura se encuentra dada por

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Si un superconductor se coloca en un campo $H < H_c(T)$, entonces experimenta el efecto *Meissner*, que consiste en la expulsión de todas las líneas de flujo magnético. (ver Figura I.1). El efecto Meissner significa que dentro del superconductor $B=0$. Entonces de $B = \mu_0(H+M)$ tenemos $M = -H$. Esto es "diamagnetismo perfecto".



Normal Superconductor
Figura I.1. Efecto Meissner

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.2.2. Termodinámica de la transición de fase

Estudiemos un poco la termodinámica de la transición de fase de los superconductores Tipo I. La transición de fase es una función del campo magnético y la temperatura. La función termodinámica apropiada es la energía libre de Gibbs (por volumen)

$$G = U - TS \quad (2)$$

donde U es la energía interna y S la entropía, ambas por unidad de volumen. Entonces

$$dG = dU - TdS - SdT \quad (3)$$

y además

$$dU = dW + TdS \quad (4)$$

donde dW es el trabajo (magnético por volumen) hecho por el campo magnético aplicado, cuando cambia de B_0 a $B_0 + dB_0$ (suponiendo volumen constante). Para un cilindro largo $B_0 = \mu_0 H$, y el trabajo magnético es

$$dW = -\mu_0 M dH \quad (5)$$

Juntando estas relaciones tenemos

$$dG = -\mu_0 M dH - SdT \quad (6)$$

En el campo crítico $H_c(T)$ esperamos que el estado normal (N) y el superconductor (S) se encuentren en equilibrio y de aquí que sus energías libres de Gibbs sean iguales. Empecemos calculando $G = G_S$ para el estado superconductor, donde $M = -H$,

$$G_S(H, T) = G_S(0, T) - \int_0^H \mu_0 M dH' = G_S(0, T) + \int_0^H \mu_0 H' dH' = G_S(0, T) + \frac{\mu_0 H^2}{2} \quad (7)$$

Para el estado normal podemos ignorar la pequeña magnetización generada por el campo aplicado, ya que suponemos que el material no es magnético, por lo tanto, G_N es independiente del campo

$$G_s(H, T) - G_s(0, T) \quad (8)$$

Igualando las energías libres, esto es, $G_s(H_c, T) = G_N(H_c, T)$, se obtiene

$$G_N(0, T) - G_s(0, T) = \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \quad (9)$$

El lado derecho es la energía ganada al ir del estado normal al estado superconductor y se observa que $G_N > G_s$

Calculemos la diferencia de entropía. A campo y presión constantes tenemos

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad (10)$$

entonces

$$\Delta S = S_N - S_s = -\frac{\mu_0}{2} \frac{dH_c^2}{dT} = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (11)$$

A la temperatura crítica $H_c=0$ lo que implica que el cambio en entropía al ir del estado normal al estado superconductor es cero. De la ecuación (1) también observamos que $\Delta S=0$ a $T=0$. Para una temperatura $0 < T < T_c$ vemos que $dH_c/dT < 0$ entonces la entropía es menor en el estado superconductor i.e. el estado superconductor es mas ordenado.

Si $H=0$ también podemos escribir el calor específico como

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{H=0} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H=0} \quad (12)$$

Entonces la diferencia en calor específico es

$$\Delta C = C_s - C_N = \frac{\mu_0 T}{2} \frac{d^2 H_c^2}{dT^2} = \mu_0 T \left[H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right] \quad (13)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Podemos ver que $\Delta C=0$ a $T=0$. Sin embargo, en T_c se tiene $dH_c/dT>0$ entonces hay una discontinuidad en el calor específico a la temperatura crítica (ver figura I.2).

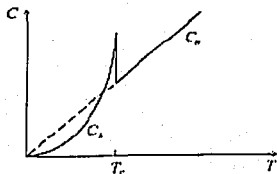


Figura I.2. Calor específico en función de la temperatura.

I.2.3. Superconductores Tipo II

El comportamiento de los superconductores Tipo II es semejante al de los de Tipo I para campos menores que un primer campo crítico $H_{c1}(T)$; es decir, $B=0$ dentro del superconductor para $0 < H < H_{c1}$ y $M = -H$.

Sin embargo, la superconductividad no desaparece inmediatamente cuando se sobrepasa este campo, sino que durante un intervalo tal que $H_{c1} < H < H_{c2}$ prevalece un efecto Meissner incompleto; es decir, dentro del superconductor hay regiones con y sin campo magnético. Esto se conoce como un estado mixto o estado de vórtices. En la figura I.3 se observa la diferencia entre los superconductores Tipo I y Tipo II con respecto a la magnetización.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

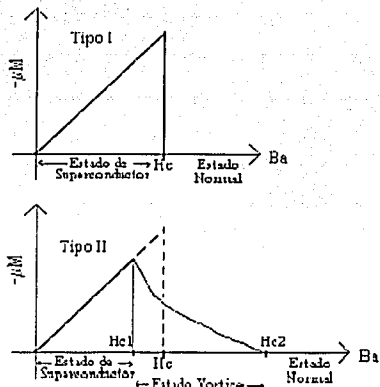


Figura I.3. Curvas de magnetización para superconductores de tipo I y tipo II.

I.3. Ecuaciones de London

En 1935 F. London y H. London obtuvieron una ecuación que se encontraba de acuerdo con el efecto Meissner. Su teoría parte de un modelo de dos fluidos de electrones en el metal. Se supone que una fracción n_s del total n de los electrones de conducción es superconductor, mientras el resto se encuentra en el estado normal.

Primero analicemos las consecuencias de la resistividad cero para los electrones superconductores. Supongamos que se aplica un campo eléctrico E de tal forma que los electrones sienten una fuerza $F = -eE$. En ausencia de resistencia no hay fricción entre los electrones y la estructura cristalina y por lo tanto su velocidad v_s queda determinada por

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$$m_e \frac{dv_s}{dt} = -eE \quad (14)$$

Entonces la variación temporal de la densidad de corriente esta dada por

$$\frac{dj}{dt} = \frac{n_s e^2}{m_e} E \quad (15)$$

ya que $j = n_s e v_s$, donde n_s es el número de electrones de conducción. Usando la ley de inducción de Faraday

$$\nabla \times E = - \frac{\partial B}{\partial t} \quad (16)$$

obtenemos
$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times j + \frac{n_s e^2}{m_e} B \right) = 0 \quad (17)$$

ahora, utilizando la ley circuital de Ampere, (suponiendo E estático)

$$\nabla \times B = \mu_0 j \quad (18)$$

y sustituyéndola en la ecuación (17) obtenemos

$$\nabla \times \nabla \times \dot{B} = - \frac{n_s e^2 \mu_0}{m} \dot{B} \quad (19)$$

y utilizando $\nabla \times \nabla \times \dot{B} = \text{grad}(\text{div} \dot{B}) - \nabla^2 \dot{B}$ y $\text{div} B = 0$ obtenemos que la ecuación diferencial que debe satisfacer \dot{B} para el estado superconductor es

$$\nabla^2 \dot{B} = \frac{n_s e^2 \mu_0}{m} \dot{B} \quad (20)$$

considerando que la densidad de flujo magnético fuera del superconductor es B_a y x la dirección normal a la superficie, la solución a la ecuación (20) es

$$\dot{B}(x) = \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{a}}\right) \dot{B}_a \quad \text{con } a = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \quad (21)$$

la cual dice que los cambios en la densidad de flujo magnético decaen exponencialmente al entrar en el material.

Sin embargo la ecuación (21) solo describe las propiedades magnéticas de un conductor perfecto, no reproduce adecuadamente el ambiente de un superconductor. El efecto Meissner muestra que la densidad de flujo magnético dentro del superconductor no solamente es constante, sino que el valor de esta constante es siempre cero; entonces no solo \dot{B} sino también B deben desaparecer rápidamente por debajo de la superficie. F. Y H. London sugirieron que el ambiente magnético de un superconductor quedaba correctamente descrito si la ecuación (20) no solo se aplica a \dot{B} sino también a B , así

$$\nabla^2 B = \frac{1}{a} B \quad (22)$$

examinando el argumento del que proviene la ecuación (20), se observa que la ecuación (22) se deriva exactamente reemplazando \dot{B} por B en todas partes. Si se invierte el procedimiento, se llega a la ecuación (17) que proporciona una forma más restrictiva

$$B = -\frac{m}{n_s e^2} \nabla \times j \quad (23)$$

ésta ecuación y

$$\frac{dj}{dt} = \frac{n_s e^2}{m_s} E \quad (15)$$

describen juntas la electrodinámica de las supercorrientes y son conocidas como las ecuaciones de London. La ecuación (15) describe la propiedad de resistencia cero del superconductor (presentando campo eléctrico en el material solo cuando la corriente cambia); y la ecuación (23) describe el diamagnetismo.

Nótese que estas ecuaciones no se deducen de propiedades fundamentales y no explican por qué ocurre la superconductividad. Las ecuaciones de London son restricciones a las ecuaciones ordinarias del electromagnetismo, y se introducen para que el comportamiento deducido a partir de estas leyes esté de acuerdo con lo observado experimentalmente.

Las ecuaciones de London permiten reemplazar (20) por (22). Ahora utilicemos la ecuación (22) para determinar la distribución del flujo magnético dentro de un superconductor cuando se encuentra inmerso en un campo magnético uniforme aplicado paralelo a su superficie. En este caso podemos utilizar la forma unidimensional de (22),

$$\frac{\partial^2 B(x)}{\partial x^2} = -\frac{1}{a} B(x) ,$$

donde $B(x)$ es la densidad de flujo a una distancia x dentro del superconductor. Esta ecuación tiene por solución

$$B(x) = B_a \exp\left(\frac{-x}{\sqrt{a}}\right)$$

donde B_a es la densidad de flujo del campo aplicado en la superficie, y muestra que la densidad de flujo decrece exponencialmente dentro del superconductor, cayendo a $1/e$ de su valor en la superficie a una distancia $x = \sqrt{a}$. Esta distancia se llama *longitud de penetración*, λ . Ahora, como $a = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2}$, la longitud de penetración viene dada por

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}$$

Después de una distancia $\approx \lambda$, el campo magnético es muy pequeño, lo cual está de acuerdo con el efecto Meissner. Típicamente $\lambda \approx 100-1000 \text{ \AA}$ para $T \ll T_c$.

Notemos que de acuerdo a la ecuación (18), la densidad de corriente j es cero dondequiera que el campo magnético es cero. De aquí que las corrientes en un superconductor deben de localizarse en la superficie. Notemos también que como la corriente y el campo magnético se encuentran relacionados, la existencia de un campo magnético crítico significa que hay también una corriente crítica j_c , que es el máximo de corriente que un superconductor puede transportar sin que se destruya la superconductividad. Esto puede verse escribiendo la ecuación (19) en su forma integral

$$\oint_C \frac{B}{\mu_0} \cdot dr = \oint_C H \cdot dr = I \quad (24)$$

Donde C es una curva cerrada fuera del superconductor (entonces $B = \mu_0 H$), e I es la corriente total que fluye a través de la superficie trazada por la curva.

I.4. Teoría BCS

Hemos dado algunas descripciones fenomenológicas de la superconductividad, y algunas de sus ecuaciones, pero nada se ha dicho entorno a los mecanismos que la producen. Esto es ¿qué es lo que pasa cuando un material se vuelve superconductor?. En 1957 Bardeen, Cooper y Schrieffer [Bardeen et al., 1957] propusieron una teoría microscópica de la superconductividad. Ésta es conocida como la teoría BCS.

I.4.1. Interacción electrón-fonón

Un electrón libre en una estructura cristalina periódica perfecta debería propagarse libremente sin disipación de energía; sin embargo, las vibraciones térmicas de los átomos hacen que no exista la perfecta periodicidad. Esta desviación parcial de la periodicidad causa que la función de onda tenga cierta probabilidad de ser dispersada. Así el electrón interactúa con la vibración de los átomos, a esta interacción se le llama interacción electrón-fonón.

En 1950 Frölich puntualizó que la interacción electrón-fonón ofrecía un mecanismo para la atracción entre dos electrones [Frölich, 1950]. La figura I.4 muestra como un electrón atrae los iones positivos a su alrededor, esto incrementa ligeramente la densidad de iones positivos en la región intermedia del electrón. Otros electrones en su vecindad son atraídos hacia esa región por la alta densidad de carga positiva. Entonces los electrones son atraídos unos a otros vía el movimiento de los iones.

La repulsión de Coulomb existe, pero la interacción electrón-fonón permite una interacción atractiva neta entre electrones.

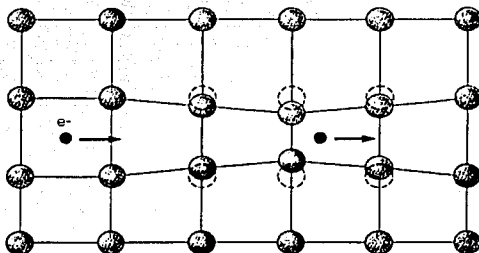


Figura I.4. Atracción de los iones positivos por un electrón

Frölich mostró que la interacción electrón-fonón puede producir una energía potencial atractiva mayor que la energía repulsiva de Coulomb y que, en estos términos, se pueden explicar algunos aspectos importantes de la superconductividad.

I.4.2. Pares de Cooper

Debido a la interacción electrón-fonón y que los electrones son mucho más ligeros que los iones (i.e. se mueven más rápido), entonces la carga neta positiva seguirá presente en el camino del electrón, aún un tiempo después de que el electrón se ha movido y esta puede ser "sentida" por otro electrón cercano, generándose una atracción neta.

El efecto de esta atracción es que los electrones se pueden ligar en pares, llamados pares de Cooper. Los pares de Cooper están formados por electrones con espines contrarios,

de tal forma que el espín total del par es cero. De aquí que, los pares de Cooper son bosones y no obedecen el principio de exclusión de Pauli. En el estado superconductor todos los pares de Cooper tienen la misma ecuación de onda $\Psi(r)$, donde r es el centro de masa del par. Por lo tanto, el estado superconductor puede verse como una condensación de Bose-Einstein de pares de Cooper.

La teoría BCS está basada en la existencia de una interacción atractiva neta V , entre electrones en un estrecho intervalo de energía cercano a la superficie de Fermi. Ésta produce un estado básico separado de los estados de mayor energía por una brecha energética (ver figura I.5). La interacción atractiva forma estados enlazados de dos electrones en el espacio de momentos (pares de Cooper).

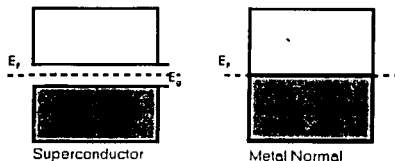


Figura I.5. Estructura de bandas de energía para un superconductor y un metal.

E_f : Energía de Fermi, E_g : Brecha de energía

Una consecuencia importante de que la interacción interelectrónica esté mediada por fonones, es el llamado efecto isotópico, que consiste en una variación de T_c debida sólo a la masa de los diferentes isótopos con los que se puede formar la estructura cristalina. Este efecto ha sido observado multitud de veces.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice II

Índices de Miller

La anisotropía de un cristal hace necesario el separar y designar de un modo determinado los diferentes planos y direcciones del cristal. Para ello se utiliza un sistema especial de coordenadas, asociado con el cristal de modo que los ejes coordenados se trazan paralelos a los ejes de simetría, o perpendiculares a los planos de simetría, y el centro de coordenadas coincide con uno de los nodos de la red. En tal sistema, las coordenadas se miden en unidades iguales a las distancias interatómicas en la dirección dada (parámetros de red). La posición y orientación de cualquier plano se determina de forma única por las coordenadas de tres puntos cualesquiera de este plano; por ejemplo, aquellos en que corta a los tres ejes coordenados.

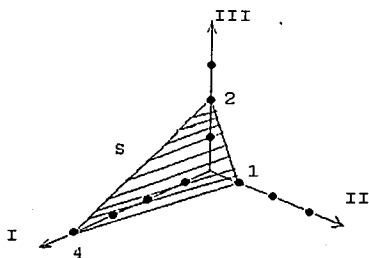


Figura II.1. Ejes coordenados para los índices de Miller.

Supongamos que los ejes I, II, y III son los ejes coordenados y es necesario determinar el plano S (Figura

II.1). Si, por ejemplo, el plano corta al eje I en el punto situado a la distancia de 4 unidades, al eje II a una distancia de 1 unidad y al eje III a la distancia de 2 unidades, entonces la posición del plano se da por el trío de números 4, 1 y 2. Sin embargo, para designar los planos en el cristal se toman los índices de Miller, los cuales se determinan de la siguiente manera: hallamos las coordenadas de los tres puntos de intersección del plano con los ejes coordenados (en unidades de los parámetros de red). Los valores inversos de los números obtenidos, los reducimos a un denominador común y luego quitamos el denominador. Los numeradores de los quebrados dan los índices de Miller. Así, por ejemplo, para el plano que acabamos de examinar, que corta a los ejes coordenados en los puntos 4, 1 y 2, las magnitudes inversas de las coordenadas serán correspondientemente $\frac{1}{4}$, 1 y $\frac{1}{2}$, el denominador común de estos quebrados es igual a 4, y de tal modo los índices de Miller resultan ser iguales a 1, 4 y 2. El plano que nos interesa se expresa simbólicamente (142). El conjunto completo de índices dado determina, no sólo un plano, sino a toda una familia de planos paralelos, evidentemente. Los índices de Miller se designan a través de las letras h , k , l . Si el plano es paralelo a uno de los ejes coordenados, es decir, lo corta en infinito, el índice correspondiente es igual a cero [Kikoín, 1971].

De este modo se puede escribir la ecuación del plano como $(hx/a)+(ky/b)+(lz/c)=n$ y, adicionalmente, nos da un método conveniente para determinar la distancia interplanar, d_{hkl} , que reemplaza a d/n en la ecuación de Bragg. Las fórmulas que relacionan d_{hkl} con los parámetros de la celda unitaria se encuentran en la Tabla II.1 [Tarascon y Bagley, 1992].

Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrónica	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínica	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} + \frac{k^2}{b^2}$

Tabla II.1: $\frac{1}{d_{hkl}^2}$ como función de los parámetros de red para cinco sistemas de cristales [Tarascon y Bagley, 1992].

Referencias

- Awana V., Malik S., Yelon W., Lindén J., Karpinen M.,
Yamauchi H., Physica B 312-313 (2002) 62
- Bauernfeind L., Widder W., Braun H.F., Physica C 254 (1995)
151-158.
- Bednorz J.G. y Müller K.A., Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- Bernhard C., Tallon J., Niedermayer Ch., Blasius Th.,
Golnik A., Brücher E., Kremer R., Noakes D., Stronach
C., Ansaldo E., Physical Review B 59 (1999) 14099.
- Bernhard C., Tallon J., Brücher E., Kremer R., Physical
Review B 61 (2000) R14960.
- Breit G., Review of Modern Physics 30 (1958) 507.
- Bulaevskii L., Buzdin A., Kulic M., Panjukov S., Adv. Phys.
34 (1985) 175.
- Cava R.J., Science 247, (1990) 656.
- Chen X., Sun Z., Wang K., Li S., Xiong Y., Yu M., Cao L.,
Physical Review B 63 (2001) 064506.
- Chmaissem O., Jorgensen J.D., Shaked H., Dollar P., Tallon
J.L., Physical Review B 61, (2000) 6401.

- Chu C., Xue Y., Wang Y., Heilman A., Lorenz B., Meng R.,
Cmaidalka J., Dezaneti L., J. Supercond. 13 (2000) 679.
- Chu C., Xue Y., Tsui S., Cmaidalka J., Heilman A., Lorenz B.,
Meng R., Physica C 335 (2000) 231.
- Escamilla R., Akachi T., Gómez R., Marquina V., Marquina
M.L., Ridaura R., Physica C 385 (2003) 373-382.
- Felner I., Asaf U., Physica C 292 (1997) 97-103.
- Felner I., Asaf U., Levi Y., Millo O., Physical Review B 55
(1997) R3374.
- Felner I., Schmitt D., Barbara B., Physica B 229 (1997) 153.
- Felner I., Asaf U., Goren S., Korn C., Physical Review B 57
(1998) 550.
- Felner I., Asaf U., Reich S., Tsabba Y., Physica C 311 (1999)
163.
- Felner I., Asaf U., Levi Y., Millo O., Physica C 334 (2000)
141.
- Ferrel R., Bhattacharjee J., Bagchi A., Physical Review
Letters 43 (1997) 154.
- Fulde P., Ferrell R., Physical Review 135 (1964) A550.
- Greenside H., Blount E., Varma C., Physical Review Letters 46
(1981) 49.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Estructura del $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ con los átomos de Cu situados en el centro de la base de las pirámides cuadradas y los átomos de Ru en los centros de los octaedros	12
Figura 1.2. Modelo de las rotaciones de los octaedros RuO_6 alrededor del eje c en la estructura $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	13
Figura 2.1. Diseño para medición de resistencia a baja temperatura	17
Figura 2.2. Diseño para mediciones de resistencia por la técnica de cuatro puntas	17
Figura 2.3. Esquema de desintegración del ^{57}Co	19
Figura 2.4. Desdoblamiento cuadripolar para la transición del estado $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$	21
Figura 2.5. Desdoblamiento magnético para la transición del estado $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$	22
Figura 2.6. Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer	23
Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos-X del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$	25

Figura 3.2. Variación de los parámetros de red en función de la concentración de hierro en el sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **26**

Figura 3.3. Variación del volumen en función de la concentración de hierro de la celda unitaria del sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **27**

Figura 3.4. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **28**

Figura 3.5. Espectro Mössbauer del $Ru_{0.975}Fe_{0.025}Sr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **30**

Figura 3.6. Espectro Mössbauer del $Ru_{0.95}Fe_{0.05}Sr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **30**

Figura 3.7. Espectro Mössbauer del $Ru_{0.925}Fe_{0.075}Sr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **31**

Figura 3.8. Espectro Mössbauer del $Ru_{0.9}Fe_{0.1}Sr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **31**

Figura 3.9. Espectro Mössbauer del $Ru_{0.8}Fe_{0.2}Sr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _ **32**

Figura 3.10. Espectro Mössbauer del $SrRu_{.95}Fe_{.05}O_3$ _ **33**

Figura 3.11. Espectro Mössbauer del $GdCu_{95}Fe_{.05}O_4$ _ **34**

Figura 3.12. Espectro Mössbauer del $RuSr_2GdCu_{1.95}Fe_{.05}O_8$ _ _ _ _ _ **35**

Figura 3.13. Espectro Mössbauer del $RuSr_2GdCu_{1.9}Fe_{.1}O_8$ _ _ _ _ _ **35**

Figura 3.14. Porcentaje de ocupación del ^{57}Fe en los dobletes A, B y C _ _ _ _ _ **37**

Figura 3.15. Porcentaje de ocupación total de Fe en los sitios de Ru y de Cu	39
Figura I.1. Efecto Meissner	44
Figura I.2. Calor específico en función de la temperatura	47
Figura I.3. Curvas de magnetización para superconductores de tipo I y tipo II	48
Figura I.4. Atracción de los iones positivos por un electrón	54
Figura I.5. Estructura de bandas de energía para un superconductor y un metal	55
Figura II.1. Ejes coordenados para los índices de Miller	56

Lista de Tablas

Tabla 3.1. Parámetros Mössbauer para el sistema $Ru_{1-x}Fe_xSr_2GdCu_2O_8$ _ _ _ _ _	32
Tabla 3.2. Parámetros Mössbauer para el sistema $Ru_1Sr_2GdCu_{2-x}Fe_xO_8$ _ _ _ _ _	36
Tabla II.1. $\frac{1}{d_{hkl}^2}$ como función de los parámetros de red para cinco sistemas de cristales _ _ _ _ _	58

- Jorgensen J., Chmaissen O., Shaked H., Short S., Klamut P., Dabrowski B., Tallon J., Physical Review B 63 (2001) 054440.
- Kikoin I., Kikoin A., Física Molecular, Ed. MIR, Moscú, (1971) 465.
- Kuz'micheva G., Luparev V., Khlybov E., Kostyleva I., Andeenko A., Gavrilov K., Physica C 350 (2001) 105.
- Lagarec K., *RECOIL 1.05*, 2002
- Larkin A., Ovchinnikov Y., Soviet Physics JETP 20 (1965) 762.
- Laugier J. y Bochu B., *CELREF Versión 3*, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), 2003.
- Lorenz B., Meng R., Cmaidalka J., Wang Y., Lenzi J., Xue Y., Chu C., Physica C 363 (2001) 251.
- Lynn J., Gotaas J., Erwin R., Ferrel R., Bhattacharjee J., Shelton R., Klevins P., Physical Review Letters 52 (1984) 133.
- Lynn J., Keimer B., Ulrich C., Bernhard C., Tallon J., Physical Review B 61 (2000) R14964.
- Maeno Y., Tomita T., Kyogoku M., Awaji S., Aoki Y., Hoshino K., Minami A., Fujita T., Nature 328 (1987) 512.
- Maple M., Fisher O., Superconductivity in Ternary Compounds II, Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1982)

- Matsumota H., Umezawa H., Tachiki M., Solid State Communications 31 (1979) 157.
- Matthias B., Suhl H., Corenzwit E., Physical Review Letters 1 (1958) 92.
- McLaughlin A., Zhou W., Attfield J., Fitch A., Tallon J., Physical Review B 60 (1999) 7512.
- Meng R., Lorenz B., Wang Y., Cmaidalka J., Xue Y., Chu W., Physica C 353 (2001) 195.
- Onno A., Japan Journal of Applied Physics 34 (1995) L1121.
- Otzschi K., Mizukami T., Hinouchi T., Shimoyama J., Kishio K., Journal of Low Temperature Physics 117 (1999) 855.
- Poole Jr. C.P., Farach H.A., Creswick R.J., Superconductivity Academic Press, New York, 1995.
- Pound R. y Rebka G., Physical Review Letters 4 (1960) 274.
- Pringle D.J., Tallon J.L., Walker B.G., Trodahl H.J., Physical Review B 59 (1999) 11679.
- Pickett W., Weht R., Shick A., Physical Review Letters 83 (1999) 3713.
- Pozek M., Dulcic A., Paar D., Hamzic A., Basletic M., Tafra E., Williams G., Krämer S., Physical Review B 65 (2002)

17514.

- Sinha S., Mook H., Hinks D., Crabtree G., Physical Review Letters 48 (1982) 950.
- Sonin E., Felner I., Physical Review B 57 (1998) R14000.
- Takayama-Muromachi E., Uchida Y., Kato K., Japan Journal of Applied Physics 26 (1987) L1982.
- Tallon J., Loram J., Williams G., Bernhard C., Physical Review B 61 (2000) R6471.
- Tarascon J.M., Bagley B.G., Chemistry of Superconductors Materials, Noyes Publications, New Jersey (1992).
- Thomlinson W., Shirane G., Lynn J., Moncton D., Superconductivity in ternary compounds II, Ed. Springer-Verlag, Berlin, (1982) 99.
- Tokunaga Y., Kotegawa H., Ishida K., Kitaoka Y., Takagiwa H., Akimitsu J., Physical Review Letters 86 (2001) 5767.
- Xue Y., Lorenz B., Baikalov A., Cao D., Li Z., Chu C., Physical Review B 66 (2002) 014503.
- Xue Y., Meng R., Cmaidalka J., Lorenz B., Dezaneti L., Heilmann A., Chu C., Physica C 341-348 (2000) 459.
- Yilli F., Gros Y., Meyer C., Hartmann-Boutron F., Strobel P., Novak M., Tholence J., Hyperfine Interactions 93 (1994) 1727-1731.