

00388

2005



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

Ciencia e Ingeniería
de Materiales

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**Estudio Substitucional en el sistema
Ru-Sr-Gd-Cu-O**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

MOHAMED ABATAL

DIRECTOR DE TESIS: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: Dr. José Manuel Saniger Blesa
MIEMBRO DE COMITÉ TUTORAL: Dra. M. de Lourdes Chávez García

ABATAC, MOHAMED



MÉXICO, D.F.

2005

m. 345926



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.

Agradecimientos:

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez por su tiempo y esfuerzo al dirigir esta Tesis.

A la Dra. Ma. De Lourdes Chévez García y al Dr. José Manuel Saniger Blesa por formar parte de mi comité tutorial.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme realizar mis estudios dentro de su programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante mis estudios de doctorado.

A la Secretaría de Relaciones Exteriores por el apoyo recibido a través de la beca de intercambio académico entre Marruecos y México.

Al CONACyT por el apoyo recibido a través de la beca de excelencia con número de registro 170536.

A la UNAM por el apoyo recibido a través del proyecto PAPIIT con clave IN-102203 y de la beca complementaria de DGEP.

Los resultados de esta tesis han sido publicados en:

1. “*Study of RuSr₂(Gd_{1-x}Ln_x)Cu₂O_{8±z} system, with 0.0 < x < 0.7 and Ln=Dy, Ho, Er, Yb and Lu*”. M. Abatal, E. Chavira, a, J. Tlamani-Amadorb and V. García-Vázquez Physica C 408-410 (2004) 185-186.
2. “*Substitution effects on the ruthenium, strontium and gadolinium sites in the RuSr₂GdCu₂O₈ compound*”. E. Chavira, M. Abatal, C. Filippini, J. L. Tholence, V. García-Vázquez, J. C. Pérez, A. Sulpice, H. Noël, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 848 (2005) FF6.22.1-6
3. “*The Effect of annealing time in oxygen flux on the electric properties of the Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu₂O_{8±z} system with 0.0 < x < 2.0, prepared at ambient pressure* M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini, V. García-Vázquez, J. C. Pérez and J. Tholence, Physica C (en prensa).

Artículos en proceso:

1. “*Synthesis of the RuSr₂GdCu₂O_{8±z} compound at ambient pressure through a solid state reaction, melts and sol-gel by acrylamide polymerization methods*” M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini, V. García-Vázquez, J. C. Pérez, H. Noël, Solid State Communications (Artículo enviado. Clave: SSC_abatal_20050429/1).
2. “*Ferromagnetic behavior of the Ru_{1-x}Sr₂GdCu_{2+x}O_{8±z} system with 0.0 < x < 1.0, synthesized at ambient pressure*”. M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini, V. García-Vázquez, J. C. Pérez and J. L. Tholence, Physica B (Artículo enviado. Clave: PHYSB_abatal_20050415/1).

Índice

Resumen.....	v
Abstract.....	vi
Introducción.....	vii
 Capítulo I. Sistema <i>Ru-Sr-Gd-Cu-O</i>	 1
I.1. Los compuestos reportados más representativos.....	1
I.1.1. Compuesto $RuSr_2GdCu_2O_8$ (<i>Ru-1:2:1:2</i>).....	1
I. 1.1.1. Síntesis.....	1
I. 1.1.2. Descripción estructural.....	3
I. 1.1.3. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	5
I. 2. Los sistemas reportados:.....	6
I. 2.1. Sistema $RuSr_2(Ln_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$, $Ln = Gd, Eu$ (<i>Ru-1:2:2:2</i>) $0.4 \leq x \leq 0.7$.	6
I. 2.1.1. Síntesis.....	6
I. 2.1.2. Descripción estructural.....	7
I. 2.1.3. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	7
I. 2.2. Sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm}$, para $0.0 < x < 0.75$	8
I. 2.2.1. Síntesis.....	8
I. 2.2.2. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	8
I. 2.3. Sistema $Ru(Sr_{2-x}Ba_x)GdCu_2O_{8\pm}$, para $0.0 < x < 0.2$	9
I. 2.3.1. Síntesis.....	9
I. 2.3.2. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	9
I. 2.4. Sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm}$, donde $0 < x < 1.0$ para $Ln = Dy,$ <i>Ho, Er, Yb y Lu</i>	9
I. 2.4.1. Síntesis.....	9
I. 2.4.2. Propiedades eléctricas y magnéticas.....	9
I. 3. Soluciones sólidas.....	10
I. 3.1. Soluciones sólidas sustitucionales.....	10

I. 3.2. Soluciones sólidas intersticiales.....	10
I .3.3. Ley de Vegard.....	11
Capítulo II. Síntesis y análisis.....	12
II. 1. Diferentes métodos de síntesis utilizados en este trabajo.....	12
II. 1.1. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.....	12
II. 1.1.1. Productos de partida.....	12
II. 1.1.2. Descripción de la técnica.....	12
II. 1.2. Fusión.....	15
II. 1.2.1. Descripción de la técnica.....	15
II. 1.3. Técnica de sol-gel por polimerización de la acrilamida.....	16
II. 1.3.1. Descripción de la técnica.....	16
II. 2. Métodos de análisis.....	17
II. 2.1. Análisis térmico.....	17
II .2.1.1. Termogravimetría (TG).....	17
II. 2.1.2. Análisis térmico diferencial (ATD).....	18
II. 2.2. Difracción de rayos-X por el método de polvos.....	18
II. 2.2.1. Generalidades.....	18
II. 2.2.2. Mediciones de parámetros de red.....	19
II. 2.2.3. Refinamiento de Rietveld.	19
II. 2.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	19
II. 2.3.1. Generalidades.....	19
II. 2.3.2. Mediciones.	20
II. 2.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	21
II. 2.4.1. Generalidades.....	21
II. 2.4.2. Mediciones de parámetros de red.	21
II. 2.5. Resistencia eléctrica.	23
II. 2.5.1. Generalidades.	23
II. 2.5.2. Mediciones experimentales.	23
	24

II. 2.6. Susceptibilidad magnética.	24
II. 2.6.1. Generalidades.	24
II. 2.6.2. Mediciones magnéticas.	25
Capítulo III. Resultados y discusiones.	27
III. 1. Sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$, para $0.0 < x < 1.0$	27
III. 1.1. Análisis preliminar.....	27
III. 1.2. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.....	28
III. 1.2.1. Caracterización y discusión de resultados.....	29
III. 2. Composición $RuSr_2GdCu_2O_{8\pm z}$ ($Ru-1:2:1:2$).....	40
III. 2.1. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.....	40
III. 2.1.1. Caracterización y discusión de resultados.....	41
III. 2.2. Reacción por fusión.....	45
III. 2.2.1. Caracterización y discusión de resultados.....	45
III. 2.3. Técnica de Sol-gel por polimerización de la acrilamida.....	46
III. 2.3.1. Caracterización y discusión de resultados.....	47
III. 3. Composición $RuSr_2Gd_2Cu_2O_{10\pm z}$ ($Ru-1:2:2:2$).....	49
III. 3.1. Análisis preliminar.....	50
III. 3.2. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.....	50
III. 3.2.1. Caracterización y discusión de resultados.....	51
III. 4. Sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, para $0.0 < x < 2.0$	52
III. 4.1. Análisis preliminar.....	53
III. 4.2. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.....	54
III. 4.2.1. Caracterización y discusión de resultados.....	55
III. 5. Sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, donde $0.0 < x < 0.9$, para Ln $= Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu	61
III. 5.1. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.....	61
III. 5.1.1. Caracterización y discusión de resultados.....	62

Capítulo IV. Conclusiones generales y trabajo futuro.....	67
Capítulo V.....	71
Bibliografía.....	71
Apéndice A.....	77
Apéndice B.....	78

Resumen.

El descubrimiento de la coexistencia de superconductividad ($T_c = 46$ K) y magnetismo ($T^{\text{Curie}} = 132$ K) [1] en el compuesto cerámico llamado cupra-rutenato $RuSr_2GdCu_2O_8$ (*Ru1212*) ha generado un gran interés en varios grupos de investigación con el fin de explicar este fenómeno.

Con el mismo motivo, se estudió el sistema Ru-Sr-Gd-Cu-O, así como la realización de varias sustituciones catiónicas para obtener muestras puras sin aplicar alta presión de oxígeno como se ha reportado en la literatura.

Se sintetizó primero la composición *Ru-1212* por las siguientes técnicas: reacción en estado sólido a presión atmosférica, fusión y sol-gel por polimerización de la acrilamida. Lo más relevante de este estudio fue que el método más rápido para la formación de fase *Ru-1:2:1:2* es por medio de técnica de fusión.

Para estudiar los efectos de la sustitución catiónica en el sistema *Ru-Sr-Gd-Cu-O*, se sintetizaron y se caracterizaron los sistemas:

$Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ en donde se obtuvo una solución sólida hasta $x = 0.4$, todas las muestras presentan un comportamiento semiconductor y ferromagnético, se observó también que la resistencia eléctrica disminuye con el contenido del *Cu* y también con el tiempo de oxigenación de las muestras.

En la sustitución del ión *Sr* por el ión *Ca* en el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, se observó un límite de solubilidad hasta $x = 0.1$; aquí las muestras presentan un comportamiento semiconductor y la resistencia eléctrica disminuye con el contenido del *Ca* y también con el tiempo de oxigenación.

En la sustitución del ión Gd por los iones de tierra rara con radio iónico más pequeño (*Dy*, *Ho*, *Er*, *Yb* y *Lu*) se observó una solubilidad hasta $x = 0.7$. Cuando el tamaño de la tierra rara es más pequeño, se obtiene fácilmente una fase. Para todas las composiciones, las mediciones de la resistencia eléctrica contra la temperatura mostraron un comportamiento aislante.

Abstract.

New conditions for the synthesis of the $RuSr_2GdCu_2O_{8\pm}$ ($Ru-1:2:1:2$), $RuSr_2Gd_2Cu_2O_{10\pm}$ ($Ru-1:2:2:2$) compounds were established as well for the $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm}$, $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm}$, and $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm}$, with $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu . Preliminary studies were carried out by the Differential Thermal Analysis (DTA) technique in air in order to determine the temperature range in which the reaction should be carried out for each composition. The $Ru-1212$ compound was synthesized by solid-state reaction ($T = 960 - 1015$ °C), melts ($T = 1450$ °C) and sol-gel by acrylamide polymerization ($T = 135 - 950$ °C) methods. By the melts route synthesis, we found that the $Ru-1212$ compound is obtained more quickly than using other methods. The X-ray powder diffraction (XRD) patterns for the systems $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm}$, $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm}$, y $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm}$, ($Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu) show the formation of a solid solution up to $x = 0.4, 0.1$ and 0.7 , respectively. The crystalline structure of all systems are tetragonal with space group $P/4mmm$ and isomorphous to the $Ru-1212$ compound. The atomic percentages of the elements were determined by Electron Dispersive X-ray (EDX) analysis in order to verify the chemical composition of each phase. Studies by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique give a particle size around $1-10$ μm . The results of Transmission Electronic Microscopy (TEM) studies confirm that all systems show a tetragonal unit cell. The temperature dependence of the electrical resistivity of the $Ru-1:2:1:2$, $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm}$ and $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm}$ systems show a semiconductor behavior with a resistivity drop at $25 - 50$ K, while $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm}$, with $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu system show an insulator behavior. The AC magnetic susceptibility measurement on $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm}$ indicates a ferromagnetic behavior with T^{Curie} in the range $129 - 138$ K.

Capítulo I. Sistema *Ru-Sr-Gd-Cu-O*.

I. 1. Compuesto *RuSr₂GdCu₂O₈* (*Ru-1:2:1:2*).

I. 1.1. Síntesis.

En 1995, se informó por primera vez la síntesis de los llamados cupra-rutenatos *RuSr₂LnCu₂O₈* (*Ru-1:2:1:2*), *RuSr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀* (*Ru-1:2:2:2*) con *Ln* = *Sm*, *Eu* y *Gd* [14], por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica. En este trabajo se observó la presencia de una pequeña impureza de *SrRuO₃* con la fase *Ru-1:2:1:2*. Según los resultados experimentales de la literatura [17, 28, 31, 37, 57, 58, 70-76], las propiedades eléctricas de ambas fases dependen de las condiciones de la síntesis (temperatura y tiempo de reacción en flujo de oxígeno) y de las proporciones del catión sustituido. Después de 1996, varios laboratorios se han enfocado en la síntesis de los cupra-rutenatos, con el fin de encontrar un material puro, y así estudiar sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas, utilizando diferentes métodos de reacción.

En la literatura se da la síntesis de las fase *Ru-1:2:1:2* y *Ru-1:2:2:2* (ver Tabla 1 y Tabla 2) por reacción en estado sólido a partir de la reacción directa de los óxidos de rutenio, cobre y gadolinio con el carbonato de estroncio ó bien por medio de un compuesto intermediario. En la Tabla 1 se muestra las diferentes condiciones de reacción por varios grupos de investigación para la formación de la fase *Ru-1:2:1:2*.

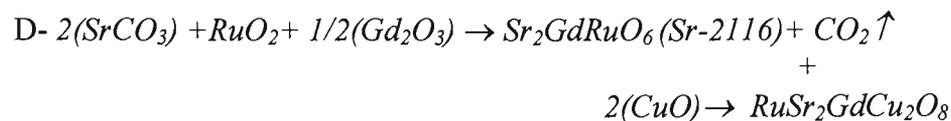
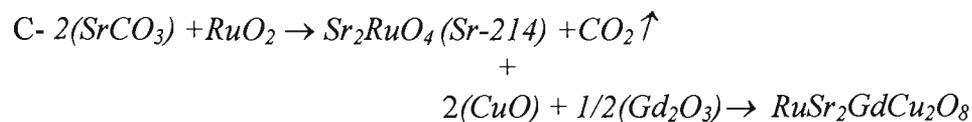
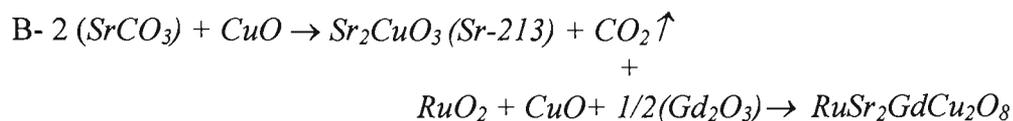
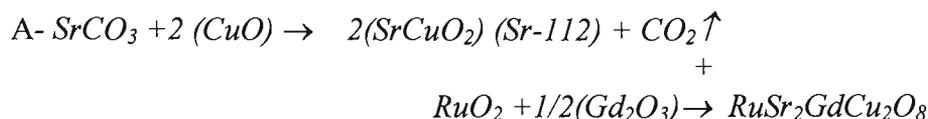
Tabla 1: Condiciones de reacción para sintetizar la fase *Ru-1:2:1:2*

Autores	Sistemas y composiciones	Temperatura (°C) y tiempo de reacción		
		En aire	En flujo de argón	En flujo de oxígeno
J. Tallon, et al, 1999 [20]	<i>RuSr₂GdCu₂O₈</i>	960 No se indicó el tiempo de reacción	1010 No se indicó el tiempo de reacción	1050, 1060, 1065 y 1070 No se indicó el tiempo de reacción
C. Bernhard, et al. 1999 [17]	<i>RuSr₂GdCu₂O₈</i>	960 No se indicó el tiempo de reacción	1010 No se indicó el tiempo de reacción	1050 / 10 h
I. Felner, et al., 1999 [54]	<i>RuSr₂GdCu₂O₈</i>	1000 /1 d		1060 /3 d.
D.J. Pringle, et al. 1999 [55]	<i>RuSr₂GdCu₂O₈</i>	960 No se indicó el tiempo de reacción	1010	1050, 1055, 1060 y 1065/ 10 h en cada etapa.
M. Hrovat, et al., 2000 [29]	<i>RuSr₂GdCu₂O₈</i>	900 /10 h 1000 /20 h 1050 /20 h		1050 /68 h

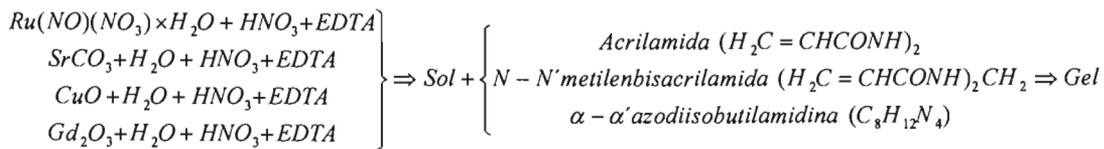
		1100 /20 h		
Y. Furukawa, et al., 2000 [78]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	960 /10 h	1010 /10 h	1055 No se indicó el tiempo de reacción
O. Chmaissen, et al., 2000 [28]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	960 No se mencionó el tiempo de reacción	1010 No se indicó el tiempo de reacción	1050 /10 h
K. Kumagai, et al., 2001 [79]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	960 /10 h	1010 /10 h	1055 No se indicó el tiempo de reacción
C. Artina et al., 2002 [30]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	950 No se indicó el tiempo de reacción	1010 No se indicó el tiempo de reacción	1030-1085 No se indicó el tiempo de reacción
C. Artina, et al., 2003 [58]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	960 /12 h	1010 /12 h	1020-1070 7 × 20 h
F. Bobba et al., 2003 [74]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	960 /10 h	1000 /10 h 1020 /20 h	1050-1080
B. Lorenz et al., 2003 [80]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	600-800 /12 h 960 /16 h 1015-1060/ 10-24 h		1065 / 10 d
A. T. Matveev et al, 2004 [58]	$RuSr_2GdCu_2O_8$	850 /12 h		1040 /4 d
K. B. Tang, et al, 1997 [47]	$RuSr_2LnCu_2O_z$ <i>Ln = Dy, Gd, Eu, Sm y Nd</i>	1000 /2 d		1050 /24 h 600 /20 h
K. Otzchi, et al., 1999 [26]	$RuSr_2(Gd, Eu)Cu_2O_8$	800-1020 (para Gd). 800-1070 (para Eu).		1050
A. C. McLaughlin, et al, 1999 [27]	$Ru_{1-x}Sn_xSr_2GdCuO_8$	1000 /3 d		1050 /3 d
P. Klamut, et al., 2001. [31]	$RuSr_2Gd_{1-x}Ce_xCu_2O_8$ (0.0 < x < 0.2)	900 No se indicó el tiempo de reacción	1010 No se indicó el tiempo de reacción	1030-1060 No se indicó el tiempo de reacción
P. Mandal et al., 2002 [34]	$Ru(Sr_{1-x}La_x)_2GdCuO_8$ (0.0 < x < 0.1)	960 No se indicó el tiempo de reacción	1010 No se indicó el tiempo de	1050 /10-12 h 1055 /10-12 h 1060 /10-12 h 1060 / 6 d

			reacción	
A. Vecchione, et al., 2002 [36].	$RuSr_2(Gd,Nd)Cu_2O_8$	960	1020 /10 h	1050-1080
A. Hassen et al., 2003 [43]	$Ru_{1-x}M_xSr_2GdCu_2O_8$ $M = Ti \text{ y } Rh$	Gd_2O_3 1000 /15 h 930	1020 /12 h	1040 /12 h 1050 /12 h 1055 /12 h 1060 /6 d
H. Sakai, et al., 2002 [81]	$RuSr_2EuCu_2O_8$	900 / varios días	1050 /1 d	1080 /1 d
J. Janaki et al., 2002 [35]	$Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ ($0.0 < x < 0.2$)	600 /2 d 950 /1 d 1000 /3 d		1060 /96 h
A. Vecchione et al., 2003 [45]	$RuSr_2(Gd,Nd)Cu_2O_x$	960 /27 h	1020 /10 h	1050-1080

Por otra parte se preparan compuestos estables que se utilizan como intermediarios para la formación del material en interés. Esta ruta de síntesis permite disminuir la formación de algunas fases no deseadas como $SrRuO_3$ y Sr_2RuO_4 que se forman *in situ* [50, 61]. Las siguientes reacciones muestran la formación del compuesto $Ru-1:2:1:2$ a partir de los compuestos intermediarios $SrCuO_2$, Sr_2CuO_3 , Sr_2RuO_4 y Sr_2GdRuO_6 [50, 62].



Zhigaldo y sus colaboradores [77] reportaron la síntesis de la fase $Ru-1:2:1:2$ por el método de sol gel, a continuación, se ilustra el procedimiento para su formación.



Se empleó también el método de alta presión ($P = 60$ Kbar y $T \sim 1100$ °C) para la síntesis del sistema $RuSr_2LnCu_2O_8$ en donde $Ln = Gd, Tb, Dy, Y, Ho$ y Er [33], con el fin de estudiar las propiedades estructurales y físicas del sistema $RuSr_2LnCu_2O_8$.

Por medio de las diferentes rutas de síntesis mencionadas anteriormente, algunos laboratorios lograron sintetizar un material puro, sin embargo la mayoría de los trabajos informan la existencia de unas trazas de la impureza ferromagnética ($SrRuO_3$) y Sr_2RuO_4

I. 1.2.2. Descripción estructural.

La estructura cristalina del $Ru-1:2:1:2$ es de tipo perovskita con grupo espacial $P4/mmm$, muy similar a la del $YBa_2Cu_3O_7$ ($YBaCuO$) [14, 17, 19 - 39], que se ilustra en la Fig. I 1, en la cual se sustituyen los cobres de las cadenas ($Cu-O_4$), llamados $Cu(1)$ por los octaedros ($Ru-O_6$), los átomos de ytrio por gadolinio y las capas de BaO por los planos de SrO , obteniendo la estructura cristalina del compuesto $Ru-1:2:1:2$ que se muestra en la Fig. I 2.

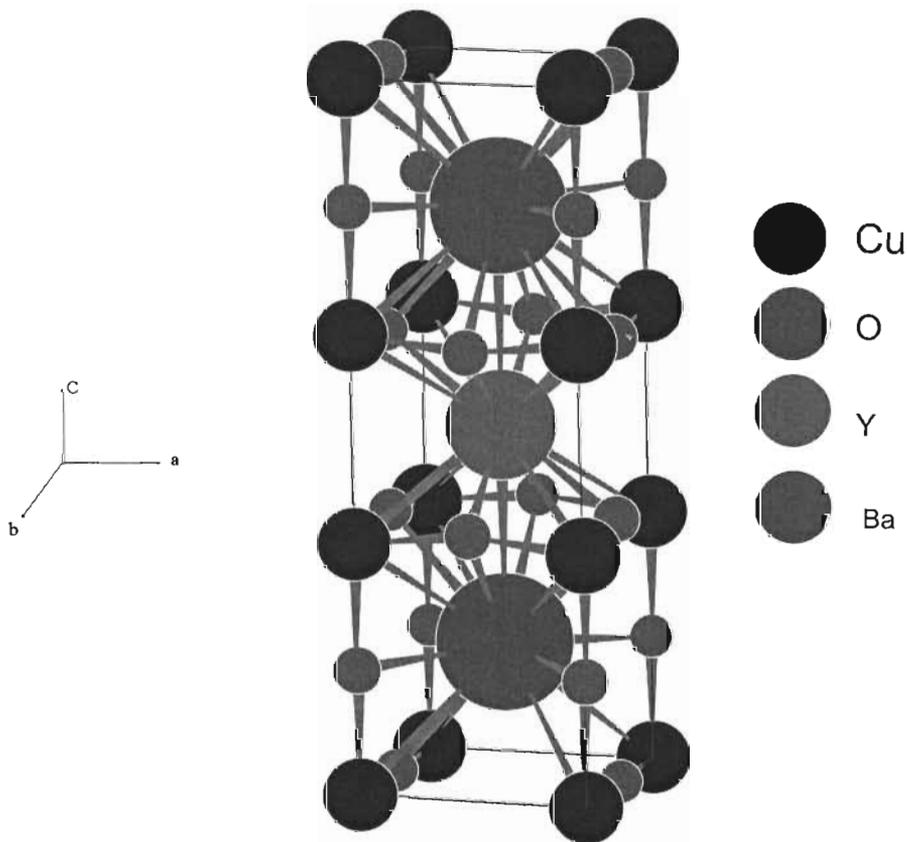


Fig. I 1. Estructura cristalina de $YBaCuO$

Los octaedros RuO_6 están desviados con respecto a sus posiciones normales con una pequeña rotación (casi 13°) alrededor del eje c [28, 69], el parámetro de la red c ($c = 11.5731 \text{ \AA}$) es aproximadamente tres veces más grande que el parámetro de la red a ($a = 3.8348 \text{ \AA}$). La región superconductor está localizada esencialmente en los planos de cobre-oxígeno, los cuales son la base de las pirámides de $Cu-O_5$. Para el compuesto a base del rutenio, se tiene el esqueleto de la perovskita formada por los poliedros ($Sr-O_{12}$) y ($Gd-O_8$), así como la reserva de carga que en este caso son los planos formados por la base de los octaedros ($Ru-O_6$) que a su vez son los responsables de las propiedades magnéticas.

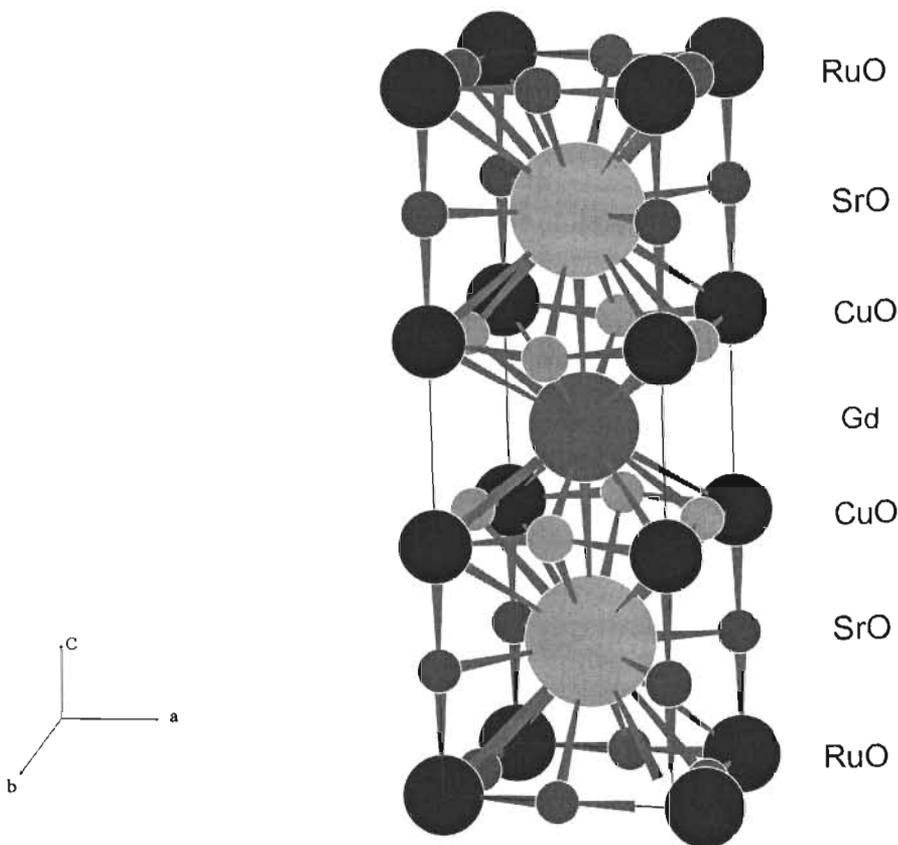


Fig. I 2. Estructura cristalina del $Ru-1:2:1:2$

I.1.1.3. Propiedades magnéticas y eléctricas.

El descubrimiento de la coexistencia de la SC y el magnetismo en el compuesto $Ru-1:2:1:2$ por C. Bernhard y sus colaboradores [17] ha generado un gran número de estudios en las propiedades de este material. En las publicaciones, se observa que el método de preparación juega un papel muy importante en sus propiedades, particularmente las eléctricas. Las propiedades superconductoras son muy sensibles a los detalles del proceso de síntesis, los cuales pueden afectar la estructura microscópica o posiblemente en la estructura electrónica como la densidad de carga. Por ejemplo hay reportes en donde muestran que el compuesto $Ru-1:2:1:2$ no es superconductor [54], mientras que varias publicaciones indican que sí lo es [14 - 17 19 - 40]. La temperatura de transición

superconductora en $Ru-1:2:1:2$ es del orden de 45 K y que está asociada a los planos de CuO_2 [16] y se ordena magnéticamente a $T_M = 133$ K, pero la pregunta controversial es todavía el tipo del orden magnético del los átomos del Ru (FM o AFM). Las primeras mediciones de las muestras de $Ru-1:2:1:2$ indican que los momentos del Ru se ordenan ferromagnéticamente [17, 28, 78]. Recientemente varias publicaciones reportan que, por medio de las mediciones de difracción de neutrones, estos compuestos tienen una estructura de espín AFM, en el que los momentos magnéticos del Ru son antiparalelos [83].

I. 2. Sistema $RuSr_2(Ln_{1+x}Ce_{1-x})_2Cu_2O_{10}$ con $Ln = Sm, Eu$ y Gd ($Ru-1:2:2:2$), $0.4 \leq x \leq 0.7$.

I. 2.1. Síntesis.

Se sintetizó el sistema $RuSr_2(Ln_{1+x}Ce_{1-x})_2Cu_2O_{10}$ por primera vez por L. Baurfeind et al. [14] por reacción en estado sólido a presión atmosférica, a una temperatura entre 1050 y 1080 °C. Se observó la presencia de la impureza Sr_2RuGdO_6 con la fase $Ru-1:2:2:2$. Después de 1995 varios grupos de investigación se enfocaron en la síntesis de este sistema con el fin de optimizar las condiciones de la estabilidad termodinámica y así estudiar sus propiedades físicas. En los trabajos publicados se describe la síntesis por reacción en estado sólido a partir de la reacción directa de los óxidos de rutenio, cobre y gadolinio con el carbonato de estroncio. Se muestra en la Tabla 2 las diferentes condiciones de reacción, para la síntesis de la fase $Ru-1:2:2:2$.

Tabla 2: Condiciones de reacción para sintetizar la fase $Ru-1:2:2:2$.

Autores	Sistemas y composición	Temperatura (°C), presión y tiempo de reacción		
		En aire	En flujo de argón	En flujo de oxígeno
L. Baurfeind, et al, 1995 [14]	$RuSr_2(Ln_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$ $Ln = Gd, Eu$ y Sm	1050 - 1080		
I. Felner, et al, 1997 [13]	$Ru_{1-x}Fe_xSr_2(Eu_{1.4}Ce_{0.4})Cu_2O_{10-\delta}$	1050 – 1120/ 72 h, P = 1.4 atm		1000/ 1 d
K. B. Tang, et al. 1996 [25]	$RuSr_2Gd_{2-x}Ce_xCu_2O_{10}$	1000/ 48 h		1100/ 24 h
K. Otschi, et al., 1999 [26]	$RuSr_2(Ln_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$ $Ln = Gd, Eu$ y Sm	800 – 1070/ 12 – 72 h		
G. M. Kuz'micheva, et al., 2001 [40]	$RuSr_2(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_{10}$	1040/ 24 h		1040/ 48 h 1000/ P = 1Gpa/ 72 h
C. S. Knee, et al, (2000) [82]	$RuSr_2(^{160}Gd_{1.3}Ce_{0.7})Cu_2O_{10}$	1000/ 48 h 1100/ 48 h		1100/ 24 h
A. Matvejeff, et al., 2003 [42]	$RuSr_2(Gd_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10}$	1000 /24 h 1020 /24 h 1040 /24 h		1075 / 40 h
V. P. S. Awana	$RuSr_2(Ln_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$	1200/ P = 6		

et al., 2003 [41]	$Ln = Ho, Y \text{ y } Dy$	GPa, 2 h		
V. P. S. Awana et al., 2003 [41]	$RuSr_2(Gd_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10}$	1000 /24 h 1020 /24 h 1040 /24 h		P = 100 atm 420/ 100 h
G. M. Kuz'micheva, et al., 2003 [40]	$RuSr_2(Nd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_{10}$	960/ 8 h 1050/ 10 h	1010/ 8 h	400/ 4 h P = 350 atm 700/ 8 h

I. 2.2. Descripción estructural.

La estructura cristalina del sistema $RuSr_2(Ln_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$ ($Ru-1:2:2:2$) es tetragonal de tipo perovskita con grupo espacial $I4/mmm$, muy similar a la del $YBa_2Cu_3O_7$ ($YBaCuO$) en donde se sustituyen las capas del Y por capas de $Ln_{2-x}Ce_xO_2$; los cobres de las cadenas ($Cu-O_4$), llamados $Cu(1)$; por los octaedros ($Ru-O_6$); los átomos de Itrio por Gadolinio y las capas de BaO por los planos de SrO , obteniendo la estructura cristalina del compuesto $Ru-1:2:2:2$ que se muestra en la Fig. I 3. Los octaedros RuO_6 están desviados con respecto a sus posiciones normales con una pequeña rotación cerca 13.4° alrededor del eje c [16] Sus parámetros de red son $a = 3.846$ (3.846) Å y $c = 29.50$ (28.26) Å para $EuCeRuSCO$ ($GdCeRuSCO$).

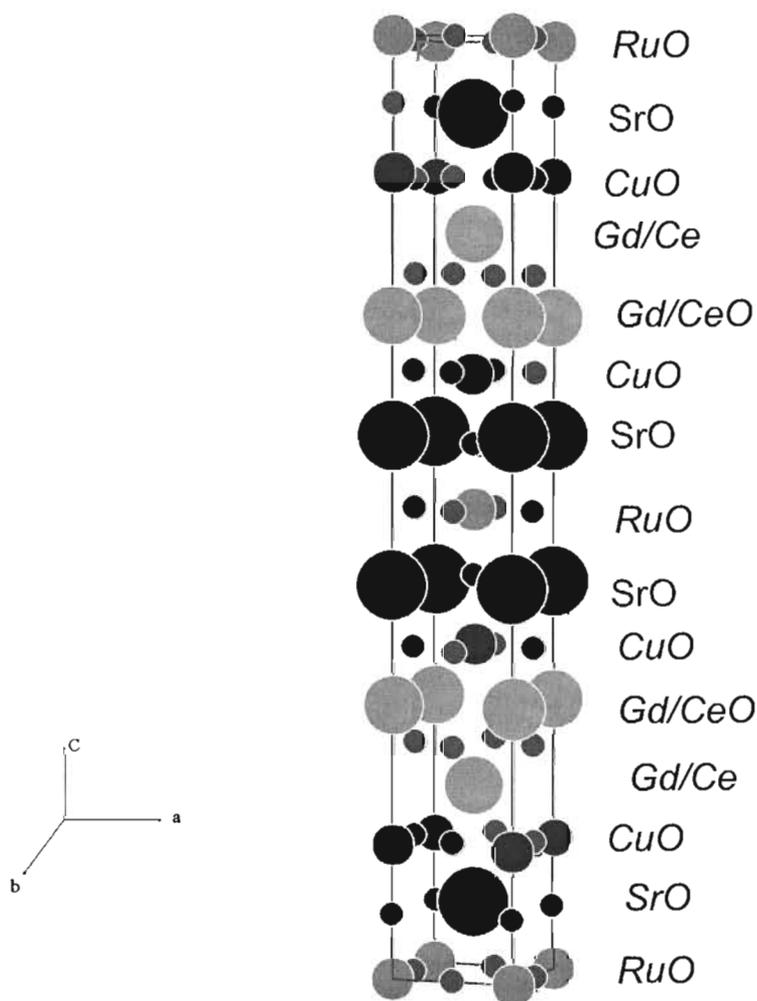


Fig. I 3. Estructura cristalina de $RuSr_2(Gd,Ce)_2Cu_2O_{10}$

I. 2.3. Propiedades eléctricas y magnéticas.

La coexistencia de la SC y el magnetismo se dio por primera vez para el compuesto $RuSr_2(Gd_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10}$ ($Ru-1:2:2:2$) en el trabajo publicado por I. Felner y sus colaboradores [13]. Se encontró que la temperatura de transición superconductor $T_c = 42$ K y magnética $T_M = 180$ K. Mediante la susceptibilidad magnética y la espectroscopia Mössbauer se confirmó que la región superconductor está localizada esencialmente en los planos de cobre-oxígeno, mientras que el magnetismo es debido a las subredes de Ru [13]. Tang y sus colaboradores [25] reportaron que las muestras del sistema $RuSr_2(Gd_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$ con alto contenido de Ce no son superconductoras y que la temperatura de transición superconductor alcanza su valor máximo cuando $x = 0.7$ ($T_c = 14$ K). Para $x = 0.8$ la muestra es semiconductor. Después, un gran número de reportes que han sido recientemente publicados se enfocan en el estudio de las propiedades magnéticas y superconductoras en la familia de los cupra-rutenatos $RuSr_2(Ln_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10}$ ($LnRu-1:2:2:2$) [41]. Sin embargo, a pesar de la intensa investigación en estos materiales, algunas preguntas quedan todavía sin respuestas. Por ejemplo, *a*) la concentración de los portadores de carga, *b*) la estequiometría del oxígeno y *c*) el estado de valencia del ión Ru que no son bien entendidos aún [39, 66-68]. Una de las preguntas más controversiales es el tipo exacto del ordenamiento magnético en la familia $LnRu1:2:2:2$. Aunque el comportamiento magnético del sistema $LnRu-1:2:2:2$ ha sido considerablemente similar al de las muestras del sistema $LnRu1:2:1:2$, algunos reportes recientes señalan varias diferencias entre ellos [84, 85].

I. 3. Sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$, para $0.0 < x < 0.75$.

Para investigar cómo cambian las propiedades superconductoras en los cupra-rutenatos con la disminución de la concentración de la subred magnética del Ru . Se realizó una sustitución parcial del Ru por los iones del Cu .

Anteriormente se realizó un estudio similar para el sistema $M_{1-x}YSr_2Cu_{2+x}O_8$, en donde $M = Ga, Fe, Co, Ti, W, Mo$ y Re [48, 49].

I. 3.1. Síntesis.

P. W. Klamut y sus colaboradores [31, 32] sintetizaron por primera vez las muestras del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.75 por medio de reacción en estado sólido con temperatura de 920 y 970 °C. Se sintetizaron las muestras a $1060 - 1085$ °C, durante 10 horas con alta presión de oxígeno (600 bar).

Los patrones de DRX demostraron que la estructura cristalina de todas las composiciones es tetragonal, tipo $Ru-1:2:1:2$, con la presencia de otras fases secundarias, entre ellas la impureza $RuSrO_3$.

Por reacción en estado sólido a presión atmosférica, J. Janaki y otros investigadores [35], sintetizaron, las muestras del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$, para $x = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.2 [30], con temperatura de reacción entre 600 y 1000 °C en aire. Al final, las muestras fueron calentadas en flujo de oxígeno durante 96 horas a 1060 °C.

Después de los tratamientos térmicos, se caracterizaron las muestras por DRX, y se detectó una segunda fase ($RuSrO_3$) con un porcentaje < 5 %.

I. 3. 2. Propiedades eléctricas y magnéticas.

Las propiedades eléctricas, en particular las superconductoras, dependen esencialmente del proceso de la preparación de las muestras que afecta de una forma u otra sus estructuras microscópicas o posiblemente, sus estructuras electrónicas (la densidad de carga) [17, 25, 27, 34, 45, 50 - 65].

Las mediciones de la resistencia eléctrica de las muestras, demuestran que el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ para $0.0 < x < 0.75$ es superconductor y que la temperatura de transición superconductoras aumenta con el valor de x ($0.0 \leq x \leq 0.4$).

I. 4. Sistema $Ru(Sr_{2-x}Ba_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, para $0.0 \leq x \leq 0.1$.

Para investigar el efecto de la sustitución parcial del átomo de Ba en los sitios de Sr en las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. L. T. Yang y sus colaboradores [73] reportaron la síntesis y la caracterización del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ba_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, para $0.0 \leq x \leq 0.1$

I. 4. 1. Síntesis.

Se sintetizaron compuestos en el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ba_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, con $0.0 \leq x \leq 2.0$ por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica a $960^\circ C$ en aire, $1010^\circ C$ en nitrógeno y a $1060^\circ C$ en oxígeno [73]. El tiempo total en cada reacción duraron 24 h. Se obtuvo una solución sólida para $x \leq 0.1$. Para $x = 0.2$ y 0.3 se detectó la presencia de una segunda fase. Para $x = 2.0$ se observó una mezcla de fases.

I. 4. 2. Propiedades eléctricas y magnéticas.

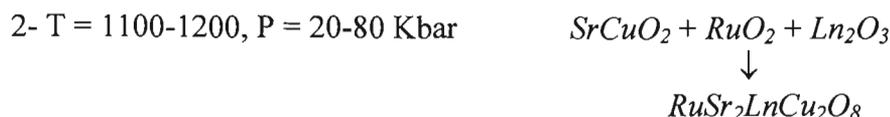
Se estudiaron las propiedades eléctricas de las muestras por la técnica de cuatro puntas, a partir de 300 a 5 K. Se observó un cambio notable en la temperatura de transición superconductoras (T_c) cuando se substituyen los átomos de Sr por los átomos de Ba . Para $0.0 \leq x \leq 0.07$ la T_c crece desde 16 a 35 K y luego decrece en intervalo $0.09 \leq x \leq 0.1$ con $T_c = 29$ K para $x = 0.09$ y 24 K cuando $x = 0.1$. Se plantearon dos posibilidades para explicar este fenómeno: El cambio del entorno en los sitios del Sr debido a la sustitución por el Ba y el cambio en la estructura electrónica debido a los cambios en las longitudes de enlace de $Cu-O$ y $Ru-O$. Las mediciones de la susceptibilidad magnética ac y dc mostraron que la sustitución del Sr^{2+} por el Ba^{2+} no cambia la temperatura de transición magnética.

I. 5. Sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, donde $x = 1.0$, para $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu .

Con el fin de estudiar el efecto de la sustitución completa del ión Gd por los elementos de tierra rara en la estructura cristalina y también en las propiedades eléctricas y magnéticas, R. Ruiz-Bustos y su grupo de investigadores realizaron la síntesis del sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, donde $x = 1.0$, para $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu . [33].

I. 5. 1. Síntesis.

Con una presión del orden de 20 a 80 Kbar y a temperaturas entre 800 y 1200 °C. R. Ruiz-Bustos y sus colaboradores [33] lograron sustituir completamente ($x = 1.0$) en los sitios del *Gd* los siguientes átomos de tierra rara: *Tb*, *Dy*, *Y*, *Ho* y *Er*. A continuación se muestra el procedimiento experimental:



Para las muestras en donde $\text{Ln} = \text{Y}$, *Dy* y *Ho*, se observó la formación de la impureza SrRuO_3 , con un porcentaje $\leq 6 \%$, en las otras composiciones, este porcentaje varía entre 8 y 60 %.

I. 5. 2. Propiedades eléctricas y magnéticas.

Se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras del sistema $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ para $\text{Ln} = \text{Eu}$, *Ho* y *Y* mediante magnómetro SQUID. Se midió la variación de la temperatura contra la susceptibilidad magnética (χ) bajo un campo magnético $H = 100 \text{ Oe}$ con temperatura desde 2 a 300 K. En todos los casos se mostró que la gráfica χ vs T cumple la ley de Curie-Weiss en el intervalo 200 - 300 K. Se concluyó que los momentos magnéticos obtenidos concuerdan con los valores calculados para las combinaciones de las contribuciones de los Ru^{5+} y Ln^{3+} [33].

I. 6. Soluciones sólidas

Una solución sólida (*ss*) es una fase cristalina que presenta composición variable. Algunas propiedades de los materiales como la conductividad eléctrica y el ferromagnetismo se modifican cambiando la composición, esto permite diseñar nuevos materiales con propiedades específicas. Los mecanismos con los cuales se llevan a cabo la formación de soluciones sólidas son básicamente por sustitución o intersticial. En otros casos se puede tener una combinación de estos [86].

I. 6. 1. Soluciones sólidas sustitucionales.

En las *ss* sustitucionales, el átomo o el ión introducido reemplaza directamente un átomo o ión de la misma carga en la estructura del cristal. En metales el radio de los iones reemplazados por otros, debe tener una diferencia menor del 15 %. En sistemas que presentan intervalos completos de solución sólida es esencial que las dos fases de los miembros extremos sean isoestructurales. Sin embargo no siempre se encuentra *ss*, es decir, que si las dos fases sean isoestructurales no implica que formen *ss* [86].

I. 6. 2. Soluciones sólidas intersticiales.

En las *ss* intersticiales las especies introducidas ocupan una posición intersticial que normalmente esta vacía en la estructura cristalina.

Este tipo de *ss* se presenta ampliamente en metales, formándose la *ss* al ocupar pequeños átomos, tales como *H*, *C*, *B*, *N* etc, posiciones intersticiales en la estructura del metal. Por ejemplo se tiene el caso del paladio metálico con el hidrógeno PdH_x , $0.0 < x < 0.7$.

Cuando la sustitución de cationes se produce entre cationes de carga diferente, hay cuatro posibles mecanismos:

- 1- Sustitución de un catión por otro de mayor carga.
- 2- Sustitución por un catión por otro de menor carga.
- 3- Sustitución de dos cationes de la misma carga o de carga distinta.
- 4- Sustitución simultánea de catión y anión de las mismas cargas o de cargas distintas.

Los factores que determinan la formación de las *ss*, aún no se determinan con precisión. No es posible para un sistema específico predecir si se forma o no una serie de *ss*, y esto actualmente sólo se determina experimentalmente. Aunque hay que considerar que la condición primordial para la formación de las soluciones sólidas es que exista un balance de carga, antes y después de la sustitución. Sin embargo este balance puede provocar defectos como vacancias o cambios en el factor de ocupación de los sitios intersticiales [86].

I. 6. 3. Ley de Vegard.

La ley de Vegard es una relación empírica ideal entre los parámetros de la celda de una *ss* y su composición. En el trabajo original de Vegard se estudió la *ss* de $KBr_{1-x}Cl_x$ [89] en donde reportó que los parámetros de red de *KBr* y *KCl* dan el parámetro de la celda del sistema $KBr_{1-x}Cl_x$ para cualquier valor de *x*, se ha utilizado esta ley también para determinar el mecanismo con el cual se lleva a cabo de la formación de la *ss*.

Generalmente la ley de Vegard no es una ley, más bien es una generalización que se aplica para soluciones sólidas formadas por una sustitución al azar o distribución de iones [86]. Se puede explicar estas desviaciones a la formación de la *ss* por sustitución al azar o distribución de iones en la estructura cristalina, en donde los cambios de los parámetros de la celda están generados por el tamaño relativo de los átomos ó iones que están activos en el mecanismo de la *ss*.

En este trabajo se mostrará el tipo de desviaciones que presentan los sistemas en estudio con el fin de entender el mecanismo de la formación de la *ss*.

Capítulo II. Síntesis y análisis.

En esta sección se describirán los diferentes métodos de síntesis con los cuales fueron preparadas las muestras, asimismo se detallará las diferentes técnicas que se utilizaron para estudiar las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de los sistemas propuestos en este proyecto.

II. 1. Reacción en estado sólido.

II. 1. 1. Productos de partida.

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los sistemas de *Ru-Sr-Gd-Cu-O* por reacción en estado sólido a presión atmosférica fueron los siguientes: *RuO₂* anhidro (99.9 % STREM), *Gd₂O₃* (99.99 % STREM), *CuO* (99.99 % ALDRICH), *SrCO₃* (99.5 % CERAC), *CaCO₃* (99.99 % BAKER), *Lu₂O₃* (99.9 % CERAC), *Er₂O₃* (99.9 % CERAC), *Yb₂O₃* (99.99 % CERAC), *Dy₂O₃* (99.9 % CERAC) y *Ho₂O₃* (Riedel de Haen).

II. 1. 2. Descripción de la técnica.

Este método es el más usado en la preparación de los sólidos policristalinos. A continuación se describirá con detalle la forma con la cual se llevó a cabo la síntesis mediante esta técnica:

Primero se deshidrataron los carbonatos de estroncio y de calcio a 120 °C durante 10 a 20 *min* en una estufa (Felisa^R ± 10 °C), eliminando agua coordinada a los carbonatos por enlaces secundarios. Se pesó el *RuO₂* anhidro (OHAUS ± 0.01 g) dentro de una bolsa de guantes con una atmósfera de argón para evitar su descomposición que afecta la medición de su peso. En una balanza analítica, (Denver Instrument Company ± 0.0003 g) se pesaron estequiométricamente los reactivos para la preparación de 1 o 2 g del producto. Para reducir el tamaño de partícula y aumentar el área de contacto entre los sólidos reactantes, se mezclaron los reactivos en un mortero de ágata, debido a que su superficie no es porosa. Cabe mencionar que al realizar la mezcla de los reactivos en atmósfera de aire, se pueden ocurrir varios fenómenos que no se pueden controlar, como el atrapar las moléculas de agua debido a la humedad en el laboratorio que varía entre 10 - 55 %. La meta final de esta etapa es incrementar la velocidad de reacción, la cual depende de la forma en que se encuentre el área superficial de los sólidos reactantes: polvo fino, polvo grueso o monocristal, puesto que el área total de contacto entre los granos se incrementa conforme disminuye el tamaño de la partícula.

En general los reactivos no reaccionan a temperatura ambiente cuando están en contacto, a altas temperaturas, los iones tienen suficiente energía térmica para saltar de sus sitios normales de red y difundirse a través de los cristales. Por lo tanto se colocó la mezcla de los reactivos en crisoles de alta alúmina, óxido de magnesio o de platino sobre unos soportes de monocristales de *MgO* para reaccionarla a altas temperaturas (600 - 1050 °C) en una mufla (Thermolyne ± 4 °C).

Después de un calentamiento apropiado, los cristales que están en contacto, reaccionan para formar una capa del producto en la interfase. La primera etapa de la reacción consiste en la formación de un núcleo del producto. La nucleación es fácil si hay una similitud estructural entre el producto y uno o ambos reactantes porque eso reduce la cantidad de reorganización

estructural necesaria para que la nucleación ocurra. El mecanismo de reacción entre los reactantes involucra la inter-difusión de los iones participantes a través de la capa del producto formado, seguido de una reacción entre dos interfases reactante-producto, este mecanismo se conoce como mecanismo de Wagner. A manera de mantener el balance de carga de cada uno de los iones que se difunden a través de las interfases.

Para encontrar la temperatura en la cual ocurre la descomposición del $SrCO_3$, se realizó el análisis termogravimétrico en atmósfera de aire con una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. II 1), donde se observó una pérdida de peso entre 820 y $960\text{ }^\circ\text{C}$, la cual corresponde a la descomposición del carbonato según la reacción:

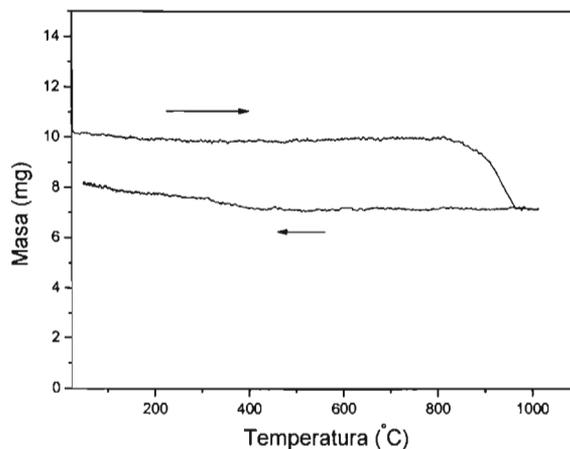


Fig. II 1. TGA de $SrCO_3$

Después de cada tratamiento térmico se muele la mezcla en el mortero de ágata y se saca su patrón de DRX para observar el avance de cada etapa de reacción. Después de varios ciclos de tratamiento térmico en atmósfera de aire, se obtiene la fase en interés. La reacción química que lleva a la formación del compuesto $Ru-1:2:1:2$ es la siguiente



En el capítulo III se explicarán las condiciones de reacción para la formación de la fase $Ru-1:2:1:2$. Para algunas composiciones se detectó la presencia de la impureza $SrRuO_3$. Para eliminarla o minimizar su cantidad; se calentaron las muestras en forma de polvo a $900 - 960\text{ }^\circ\text{C}$ por varias horas en flujo de argón (Praxair argón comprimido 2.4) con una rampa de $50\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ y de enfriamiento con $30\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}^{-1}$. Para incrementar el área de contacto, se comprimieron los materiales resultantes en forma de polvo aproximadamente a $1\text{ Ton}/\text{cm}^2$, utilizando molde y una prensa hidráulica (Osyma), obteniendo pastillas con un grosor que varía de 0.5 a 1 mm y de diámetro de 0.5 cm .

Se colocaron las pastillas en unas placas de MgO para evitar su contaminación y se introdujeron en una mufla (Thermolyne $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$) con circulación de oxígeno. Para mantener el flujo del gas constante durante la reacción, se utilizó un manómetro (Cool Parmer). Se calentaron las pastillas a una temperatura de $960\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de oxígeno con

una rampa de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ y se enfriaron lentamente con $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ a varias horas con el fin de estudiar su comportamiento eléctrico.

II.1.2. Fusión.

II.1.2.1. Descripción de la técnica.

La cristalización puede ser empleada como una técnica de purificación, un proceso de separación y una rama de una tecnología en particular. Es la llave de las áreas química e ingeniería. Es un proceso de supramoléculas que se ensamblan al azar organizando moléculas, iones o átomos en un fluido que se van uniendo para formar un arreglo ordenado en forma tridimensional que se conoce como cristal. La formación y el crecimiento de los cristales es desde luego el interés científico.

El poder de la cristalización surge con la reproducibilidad de este proceso de ensamble de moléculas, iones o átomos y la naturaleza misma del cristal. Porque las moléculas, iones o átomos que constituyen el cristal están arreglados en una forma infinita regular. En general, siempre se consideran unidades a escalas de crecimiento molecular para considerarse como unidades de red cristalina.

La cristalización del líquido fundido es un método importante para el crecimiento de monocristales, para entender el método de fusión, el conocimiento del diagrama de fase es necesario, ya que este contiene una representación esquemática de las condiciones, de temperatura y composición para crecer un monocristal. La cristalización del producto fundido obtenido por el método de fusión es muy parecida a la cristalización de las soluciones acuosas, la única diferencia es la temperatura de partida. En caso de la cristalización de las soluciones coloidales, la temperatura de los líquidos es muy baja. En cambio por la fusión la temperatura del líquido fundido es del orden de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se utilizó este procedimiento de fusión, porque ayuda a homogenizar por completo los materiales sólidos de partida [86]. Se fundió la mezcla de los compuestos $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ y CuO a 1450°C durante 30 min en aire, utilizando un sobre de platino para evitar la contaminación del material fundido. Se enfrió rápidamente el material utilizando Hg sumergido en el hielo. Se molió la mezcla en polvo fino y después se calentó a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de argón durante 2 h.

II.1.3. Técnica de sol-gel por polimerización de la acrilamida.

II.1.3.1. Descripción de la técnica.

El proceso del sol-gel es un proceso versátil para la preparación de los materiales de cerámicos. En general, el proceso del sol-gel implica la transición de un sistema de un líquido "sol" (una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión) en una fase sólida del "gel"(sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida).

Generalmente en un proceso típico de sol-gel, el precursor se sujeta a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal, o a un "sol".

Los materiales usados en la preparación del "sol" fueron polvos policristalinos de RuO_2 , Gd_2O_3 , CuO y $SrCO_3$ pesados estequiométricamente. En un vaso de precipitado con aproximadamente 150 ml de agua, se agrega cada reactivo, después se coloca sobre una parrilla eléctrica a una temperatura de 100 °C con agitación para ayudar a la disolución. Para formar el sol del ión estroncio se agrega el ácido acético (99.8%, J. Baker), hasta la obtención de una solución transparente. Para formar el sol de los iones, cobre, gadolinio se añade el ácido nítrico hasta la obtención de una solución transparente en el caso del ión Gd y azul para el ión Cu , después se agrega el ácido etilendiaminotetraacético (*EDTA*) que es un agente formador de complejos, $H_4Y = [CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$ ($\geq 99\%$, Fulka). Posteriormente se ajusta el *pH* de toda la solución de 3 - 6 agregando el hidróxido de amonio (NH_4OH , J. Baker).

Se mezclan los soles obtenidos en un cristizador lo cual se coloca sobre una parrilla eléctrica con agitación magnética para la homogenizar la mezcla. Para formar el gel se adiciona lentamente la acrilamida $H_2C = CHCONH_2$ ($\sim 99\%$, Fulka), N-N' metilenbisacrilamida $C_7H_{10}N_2O_2$ ($\geq 99.5\%$, Fulka) y al final se agrega α - α' Azoisobutinitrilo $C_8H_{18}N_6 \cdot 2HCl$ ($\geq 98\%$, Fulka).

Se deshidrata el gel en un horno de microondas (ELSEVE) por varias horas en flujo de un gas reductor (Ar_2) para evitar la combustión durante el proceso de la deshidratación. El gel deshidratado recibe el nombre de xerogel, que se reduce aproximadamente a un volumen de 25 % comparando con el tamaño original de gel, con una pérdida aproximadamente de 90 % de líquido. Para homogenizar el xerogel, se uso un mortero mecánico. Se vierte la mezcla en un crisol de alta alúmina para evitar su contaminación y finalmente se realizaron varios tratamientos térmicos a altas temperaturas hasta la obtención del material en interés.

II. 2. Métodos de análisis.

II. 2.1. Análisis térmico.

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, así como: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud. Existen varios tipos de análisis térmico, dentro de ellos se realizó el de la termogravimetría (TG) y el de análisis térmico diferencial (DTA).

II. 2.1.1. Termogravimetría (TG).

Este análisis registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de un termo-balanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos.

Generalmente, la pérdida de solvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de solvente ocluido en el cristal y de las pérdidas de masa producidas por descomposición de la sustancia. Las mediciones se llevan a cabo bajo un flujo de un gas apropiado (en aire, ó nitrógeno). Partiendo de muestras de 1.2 a 2.00 mg en un crisol de platino, que se calientan a una velocidad constante, de 10 °C/min.

El contenido porcentual de pérdida, G, se calcula por la fórmula siguiente:

$$G (\% \text{ de pérdida}) = 100 \Delta m/m_0$$

En la cual Δm es la pérdida de masa y m_0 es el peso inicial de la muestra.

El aparato consta de una microbalanza asociada a una fuente de calor programable. Los aparatos difieren, principalmente, en el intervalo de masas aceptable para las muestras a analizar y la forma de detección de la temperatura de la muestra.

II. 2.1.2. Análisis térmico diferencial (ATD).

Este análisis mide la diferencia de temperatura entre la muestra en ensayo y una referencia inerte, ambas calentadas bajo las mismas condiciones. Actualmente, de los análisis de ATD también pueden obtenerse resultados calorimétricos cuantificables. El diseño del equipo consta de un contenedor refractario, en nuestro caso de platino. Este contenedor se suspende en una balanza de alta precisión que esta colocada en la zona caliente del horno. Se encuentra un termopar cerca de la muestra para monitorear la temperatura. Los datos son graficados en el proceso de análisis. Las condiciones en que se procesaron fueron: 10 °C/min aire a partir de la temperatura ambiente hasta 1200 °C.

II. 2.2. Difracción de rayos-X por el método de polvos.

II. 2.2.1. Generalidades.

La difracción de rayos-X tiene una gran aplicación en el campo de los materiales sólidos, debido a que es posible identificar las fases cristalinas con base en la identificación de picos que satisfacen la ley de Bragg. De esta manera la mayoría de los materiales cerámicos pueden ser caracterizados mediante esta técnica, ya que cada compuesto tiene una estructura cristalográfica propia, la cual produce un patrón de difracción propio. La relación básica para un fotón de rayos x λ que incide sobre el material por la distancia interplanar d y el ángulo de incidencia θ , puede ser calculada mediante la relación de Bragg

$$2d \text{ sen}\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3\dots)$$

El difractómetro de rayos X de polvo utiliza una radiación monocromática y una muestra pulverizada constituida idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Se extiende la muestra sobre una portamuestras de vidrio y gira según la trayectoria del haz de rayos-x durante la exposición. Al mismo tiempo gira el detector a su alrededor para captar las señales de los haces difractados con el fin de asegurar la orientación al azar de las partículas pequeñas con respecto al haz incidente. La mayor aplicación del método del polvo es la identificación de fases cristalinas, ya que cada fase tiene su propio diagrama de polvo característico diferente de cualquier otra. Para identificar las fase presentes en el

material se comparan los espaciados calculados así como sus intensidades con los recogidos en fichas preparadas por el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

El equipo de difracción de rayos-x utilizado en este estudio es SIEMENS D-5000, el cual utiliza una radiación monocromática K_{α} de cobre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$), equipado con una computadora (DELL). Los datos fueron adquiridos y analizados empleando el software Diffrac Plus versión 2000.

II.2.2.2. Mediciones de parámetros de red.

La obtención de los parámetros de red de los diferentes compuestos estudiados se hizo para cada uno de ellos, utilizando los datos obtenidos a partir de los difractogramas bajo las siguientes condiciones de barrido: El intervalo entre 2° y 80° se barrió en pasos de 0.020° utilizando 10 s por paso con voltaje $V = 30 \text{ KV}$ y corriente $I = 20 \text{ mA}$. Se calcularon los parámetros de la celda tetragonal a y c en base de las reflexiones (200) y (005) que se encuentran en el intervalo $35 - 50^{\circ}$.

II. 2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

II. 2.3.1. Generalidades.

La finalidad general de esta técnica es la visualización microscópica de las muestras y el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de sus elementos químicos. Las principales posibilidades que ofrece esta técnica son las siguientes:

- Observar y fotografiar zonas de la muestra, desde 10 aumentos hasta 80,000.
- Análisis cualitativo y cuantitativo de regiones homogéneas con tamaño del orden de micras de la muestra en forma de pastilla.
- Medir el tamaño de grano de la muestra.

II. 2.3.2. Mediciones.

Antes de empezar las mediciones, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada, por lo que para hacer a la muestra conductora en forma de pastilla se la recubre de una capa de grafito. En la caracterización topográfica y análisis DEX se utilizó un microscopio de barrido Cambridge Leica modelo Stereoscan 440. En microscopía electrónica se trabaja siempre en el vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), que viajan con una trayectoria determinada desde la fuente hasta la superficie de la muestra, es necesario que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los 10^{-7} y los 10^{-10} bar.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay tres que son realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y las señales de rayos-x.

La señal de electrones secundarios, que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), proporciona una imagen de la morfología superficial. La señal de retrodispersados nos da una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, la intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. La señal de rayos x da espectros de dispersión de energías relacionada a la composición química de los elementos en la muestra, que se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvolts (KeV), y el eje vertical presenta el número de cuentas o intensidad.

II. 2.3.3. Análisis de composición con la dispersión de energía de rayos-x (DEX).

La espectroscopia de rayos-x por dispersión en energía (DEX) es un método de análisis químico que permite realizar un microanálisis elemental cuantitativo puntual o general de las muestras mediante un software llamado ISIS. Esta técnica se basa en la detección de la radiación x que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Esos electrones producen transiciones energéticas en los átomos, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de rayos-x que son característicos de cada tipo de átomo.

II. 2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

II.2.4.1. Generalidades.

El microscopio electrónico de transmisión es una herramienta analítica que permite un examen micro-estructural de las muestras. También habilita la investigación de estructuras del cristal, orientaciones y composiciones químicas en las fases a través del modelo de difracción. Un MET es capaz de dar una imagen de un arreglo atómico de un solo cristal, determinar los sitios intersticiales.

II.2.4.2. Mediciones.

Los microscopios electrónicos más sencillos constan de dos lentes formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. La iluminación proviene de un cañón de electrones emitidos por un filamento de W o LaB₆. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV - 1000 kV) y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Después de pasar a través de la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más, gracias a las lentes protectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

La posibilidad de combinar la difracción de electrones con los distintos modos de formación de la imagen hacen del microscopio de transmisión una de las mejores herramientas en el estudio de la red cristalina y sus defectos.

II. 2.5. Resistencia eléctrica.

II. 2.5.1. Generalidades.

Una manera de estudiar la transición de un material al estado superconductor es midiendo la resistencia eléctrica de una muestra en función de la temperatura. Para esto se hace circular una corriente eléctrica I por el material y se mide la caída de potencial V que esta corriente produce. Cuando la muestra se enfría por debajo de su temperatura de transición al estado superconductor la resistencia eléctrica desaparece y por lo tanto este voltaje será nulo.

Las muestras que se utilizaron para la realización de las mediciones de resistencia eléctrica fueron en forma de pastilla de varias dimensiones. Sinterizadas a temperaturas de 900 – 1100 °C por debajo de su temperatura de fusión.

II. 2.5.2. Mediciones experimentales.

Se empleó la técnica de 4 puntas, que elimina el error de medida debido a la resistencia de contacto entre la muestra y las puntas. Sobre la muestra hay que ubicar cuatro contactos.

La corriente I se inyecta y extrae por los extremos. La caída de potencial V se mide entre los contactos internos separados a una distancia L .

La muestra se ubica en un portamuestras, que es un bloque metálico, preferentemente de cobre. Este portamuestras puede colocarse en el extremo de un caño de acero inoxidable y tiene un termómetro para medir la temperatura. El termómetro puede instalarse en un orificio practicado en el portamuestras, la muestra debe estar en muy buen contacto térmico con el termómetro, lo que puede lograrse ubicándole muy próxima a él. El portamuestras puede cubrirse con un papel fino sobre el cual se pegue la muestra con una capa delgada de alguna grasa no conductora (grasa de vacío por ejemplo). Para enfriar la muestra se procede a introducir el portamuestras en un termo. El barrido de las muestras fue desde temperatura ambiente ~300 °C hasta 10 K.

II. 2.6. Susceptibilidad magnética.

II. 2.6.1. Generalidades.

La susceptibilidad magnética es una medida de la magnetización de la muestra y se define como $\chi = M/H$ donde H es el campo magnético *dc* aplicado. Similarmente mediciones de susceptibilidad *ac* involucran la aplicación de campo magnético oscilante H_{ac} a una muestra. Para esto se utiliza un sistema de bobinas que registran la respuesta de la muestra $\chi = dM/dH_{ac}$.

Se recomienda medir la susceptibilidad en una corriente alterna, porque la sensibilidad aumenta con la frecuencia del campo aplicado. La medición de la susceptibilidad *ac* consiste en la utilización de una inducción mutua formada de una bobina primaria (que produce un pequeño campo alterno) y una bobina secundaria. La variación del campo magnético al interior de la bobina primaria hace variar el flujo magnético Φ (weber) en la bobina secundaria de tal manera que una tensión $e(t)$ aparezca en sus terminales:

La susceptibilidad ac, es positiva para un ferromagnético, un antiferromagnético, un paramagnético, un ferrimagnético, y negativa para un diamagnético.

II.2.6.2. Mediciones magnéticas.

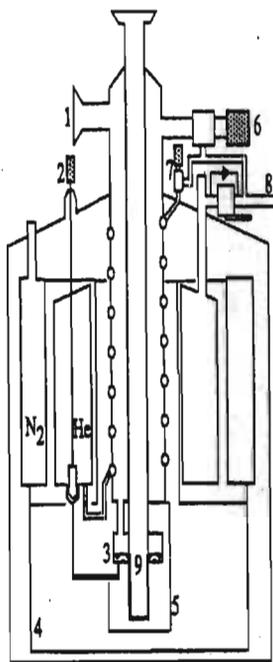
Antes de empezar las mediciones, se pesa la muestra en forma de pastilla en una balanza analítica y se envuelve en una cinta de teflón. Las mediciones se llevan a cabo en crióstato que se ilustra en la Fig. II.2.

La caña esta formada de un tubo de *CuNi* (muy mal conductor térmico) de 5mm de diámetro que se puede desplazar al interior de un tubo de acero inoxidable de 80 cm de largo. La muestra está montada al extremo de este tubo. Un extractor desplaza el tubo de *CuNi* para cambiar la posición de la muestra de arriba y bajo. (Fig. II 3).

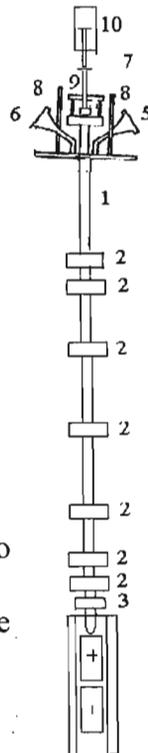
Para empezar las mediciones siguen los siguientes pasos:

1. Crear el vacío por bombeo mediante una bomba primaria y luego con secundaria de 10^{-5} mbar.
2. Enfriar el crióstato hasta la temperatura de nitrógeno líquido (77K).
3. Se introduce el He líquido, que empieza a enfriar alrededor de la muestra. La temperatura puede bajar hasta 1.5K.

La temperatura de la muestra, se mide con una resistencia de platino (Pt) de 100Ω a la temperatura ambiente, hasta 30K donde la sensibilidad de ese termómetro no sea suficiente.



- 1 : Bomba
- 2 : Abertura del He
- 3 :
- 4 : Pantalla térmica a 77k
- 5 : Pantalla térmica a 4K
- 6 : Abertura del He gas
- 7 : Regulador del flujo del He
- 8 : Recuperador del He
- 9 : Termostato



- 1: tubo de acero inoxidable
- 2: disco de cobre
- 3: soporte de contacto eléctrico
- 4: tornillo para fijar las bobinas
- 5: conexión eléctrica de las bobinas.
- 6: conexión para los termómetros y para la medición de la resistividad
- 7: pieza mecánica
- 8: tubo de cobre
- 9: soporte del extractor
- 10: pistón

Fig. II 2. Esquema del crióstato

Fig. II 3. Esquema de la caña

Las mediciones magnéticas en corriente directa (dc) se realizaron utilizando un dispositivo de interferencia cuántica superconductor (Superconducting Quantum Interferente Device: SQUID), marca Quantum Design con modelo MPMS.

Capítulo III. Resultados y discusiones.

En este capítulo se presentarán los métodos de síntesis que se emplearon para la preparación de las muestras de los sistemas de $Ru-Sr-Gd-Cu-O$ y se mostrarán los resultados obtenidos así como las discusiones de los mismos de acuerdo a las siguientes técnicas experimentales:

- Análisis Térmico Diferencial (ATD).
- Difracción de Rayos-X (DRX).
- Microscopía
 1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y el análisis por Dispersión de Energía de rayos-X (DEX).
 2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- Resistividad eléctrica.
- Susceptibilidad magnética.

III. 1. Sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$, para $0.0 < x < 1.0$.

El estudio del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ permite investigar el fenómeno de la SC y el magnetismo, sustituyendo parcialmente los átomos de Ru por átomos de $Cu(1)$ y así modificar los planos de $Cu-O$ y $Ru-O$ que son los responsables de estos fenómenos [12,13, 31, 46]. A continuación se describe con detalle la síntesis por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica. Se establecen las condiciones óptimas para obtener una fase y se determinan las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las muestras puras ($0.0 < x < 0.4$). Así mismo se muestra la influencia del oxígeno en las propiedades eléctricas.

III. 1. 1. Análisis preliminar.

Se pretende estudiar la estabilidad termodinámica del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.9$ y 1.0 cuando se sintetiza a presión atmosférica, diferente a lo que esta reportado en la literatura para obtener una idea sobre el intervalo de temperatura, en donde se llevará a cabo la formación de la fase en interés. Se realizó el análisis de ATD en aire de la mezcla estequiométrica de las composiciones anteriormente mencionadas, a partir de la temperatura ambiente hasta $1200\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Las Fig. III 1 y Fig. III 2 muestran los resultados del análisis de ATD para las composiciones con $x = 0.4$ y 0.9 . Se puede relacionar las transiciones de fase observadas en las gráficas de ATD a transformaciones endotérmicas o exotérmicas. En la tabla 3 se indican los intervalos de temperatura, en donde se observaron dichas transiciones.

Tabla 3. Resultados del análisis de ATD para las composiciones con $x = 0.4$ y 0.9

x	Intervalos de temperatura en donde ocurre la transición de fase		
0.4	1: $T = 70 - 200$	3: $640 - 900$	5: $T > 900$
0.9	2: $T = 70 - 350$	4: $620 - 920$	6: $T > 920$

Las transiciones observadas en los intervalos de temperatura 1 y 2, son debidas a la pérdida de las moléculas de agua dentro de la mezcla estequiométrica como se describió anteriormente en la sección II.1.2. Se puede decir que para las dos composiciones, la evaporación de las moléculas de agua es una reacción endotérmica.

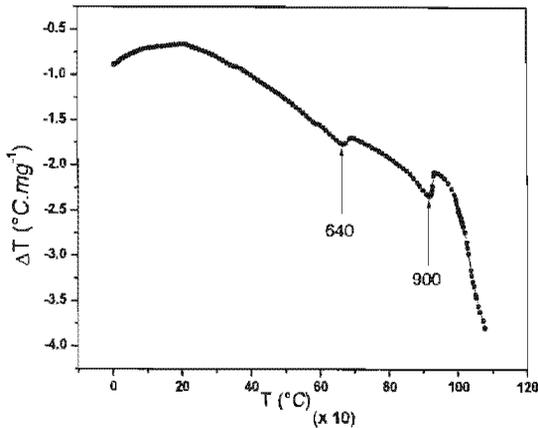


Fig. III. 1. ATD para $Ru_{0.4}Sr_2GdCu_{2.4}O_{8\pm z}$

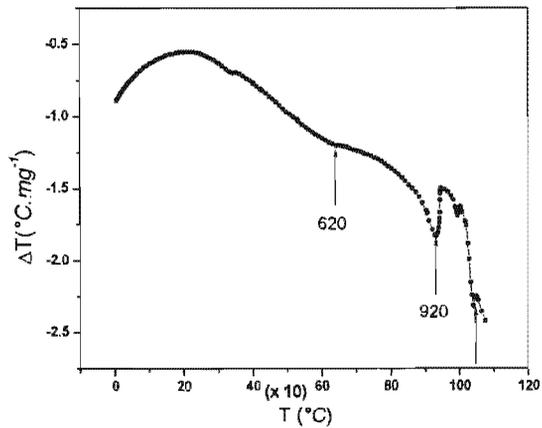


Fig. III. 2. ATD para $Ru_{0.1}Sr_2GdCu_{2.9}O_{8\pm z}$

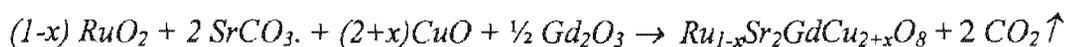
Se pueden relacionar las transiciones de fase observadas en los intervalos 3 y 4 con la descomposición del carbonato como se explicó en la sección II. 1.1.3 (Fig. II 1), la reacción correspondiente es la siguiente:



En los intervalos 5 y 6 empieza la reacción de formación de la fase. A continuación se describen las condiciones de reacción para la síntesis del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$.

III. 1.2. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.

La síntesis del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ en donde $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.9$ y 1.0 fue llevado a cabo por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica explicado en la sección II .1.1.3. Se observó una mezcla de fases para $x = 0.5$, por lo que se decidió estudiar la solubilidad para los valores extremos hasta $x = 0.9$ y $x = 1.0$. La reacción correspondiente es la siguiente:



Se realizó la síntesis de este sistema en dos atmósferas como se indicó en los trabajos publicados (Ver tabla 1). El primero fue en atmósfera de aire y el segundo en atmósfera de argón y de oxígeno como se explicó en la sección II.1.1.3. En la tabla 4 se muestran las condiciones de reacción en aire para el conjunto de compuestos preparados en función de x .

Tabla 4. Intervalos de temperatura y tiempo de reacción en aire.

x	0.1	0.2	0.4	0.9	1.0
Intervalo de temperatura (°C)	960 - 1000	960 - 1000	980 - 1050	940 - 1040	920 - 1005
Tiempo total de reacción	3 d + 13 h	3 d + 13 h	6 d + 18 h	16 d + 12 h	10 d + 15 h

Después de cada etapa de reacción, se sometió la mezcla a varios ciclos de molienda para obtener una mezcla homogénea que ayudará a mejorar el rendimiento de la reacción.

Después de los tratamientos térmicos en aire (tabla 4), se observó mediante los patrones de DRX que las composiciones con $x = 0.1$ y 0.2 muestran una fase. Para $x = 0.4$ y 0.9 , se notó la presencia de una traza de la impureza $SrRuO_3$, mientras que la composición con $x = 1.0$ presenta una mezcla de fases (ver tabla 5). Para eliminar o disminuir cantidad de la impureza $SrRuO_3$, varios grupos de investigación, proponen calentar las muestras a altas temperaturas en atmósfera reductora [17, 28, 31, 37, 57, 58, 70, 74-76]. En nuestro caso las muestras fueron calentadas a $960\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de argón durante 1 d + 5 h (para $x = 0.4$) y 13 h (para $x = 0.9$). En la Tabla 5, se muestran los resultados obtenidos después de los procesos antes mencionados.

Tabla 5. Resultados finales obtenidos por DRX

x	0.1	0.2	0.4	0.9	1.0
Resultados	$Ru-1212$	$Ru-1212$	$Ru-1212$	$Ru-1212$ + trazas de $SrRuO_3$	Sr_2CuO_{3+x} + $CuSrO_2$ + $Ru-1212$

Los materiales resultantes con $x = 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.9 en polvos finos se comprimieron en forma de pastillas y se sinterizaron a $1010\text{ }^\circ\text{C}$, durante 3 d en aire con enfriamiento lento con el fin de aumentar el tamaño de los cristales y así mejorar las propiedades de transporte como se menciona en la sección II.1.1.2.

Se realizó un proceso de calentamiento en flujo de oxígeno a $960\text{ }^\circ\text{C}$, durante 6, 12 y 41 h, para las muestras puras ($x = 0.1, 0.2$ y 0.4) en forma de pastilla. Con este proceso se esperará mejoraran las propiedades de transporte de las muestras ya que se informó en la literatura [17-76] la gran importancia del oxígeno en las propiedades eléctricas en los sistemas de cupra-rutenatos. En esos trabajos se reportó que al calentar las muestras en atmósfera de oxígeno, se observa un descenso muy importante en la resistencia eléctrica y la obtención de un material superconductor. Eso se debe a que el oxígeno entra en los planos de CuO que son los responsable a las propiedades superconductoras en el sistema de cupra-rutenatos. Se estudió también el efecto del oxígeno en la estructura cristalina a partir del patrón de difracción de rayos-X de cada muestra antes y después del calentamiento en flujo de oxígeno. A continuación se presentarán dichos resultados.

III. 1.2.1. Caracterización y discusión de resultados.

Para identificar las fases presentes en el material reaccionado durante todo el proceso de la síntesis, se realizó un procedimiento de barrido rápido por el método de DRX mencionado en la sección II. 2.2.2 hasta la obtención del material de interés. A partir de los difractogramas del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8+z}$, se observó la obtención de una solución sólida hasta $x = 0.4$. Se discutirá el mecanismo de esta *ss* más adelante.

Se realizó un programa de corrida lento explicado en la sección II.2.2.2 con la cual se obtuvieron los difractogramas de polvos del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8+z}$ en donde $0.0 < x < 0.9$ ilustrado en la Fig. III. 3. Se observó que la muestra con $x = 0.9$ presenta unas trazas de la impureza $SrRuO_3$.

Se observó por medio de la técnica de DRX que la estructura cristalina del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ es tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$ isoestructural a la composición $Ru-1:2:1:2$. El mismo resultado fue obtenido en otros trabajos [32, 35, 73]. La indexación de los difractogramas de polvos de todos los compuestos se hizo en base de una celda tetragonal, comparándolos con los resultados reportados del programa Match (Ver Apéndice A). Se observó que los patrones de DRX de las muestras sintetizadas en aire, muestran los picos característicos del material en estudio. Se calcularon los parámetros de red a y c utilizando los índices de Miller (200) y (005) indexados en la Fig. III 3. Se usaron esas reflexiones para calcular los parámetros de la celda porque a grandes ángulos 2θ se obtiene menor error y también porque los picos en las reflexiones (200) y (005) son bien definidos.

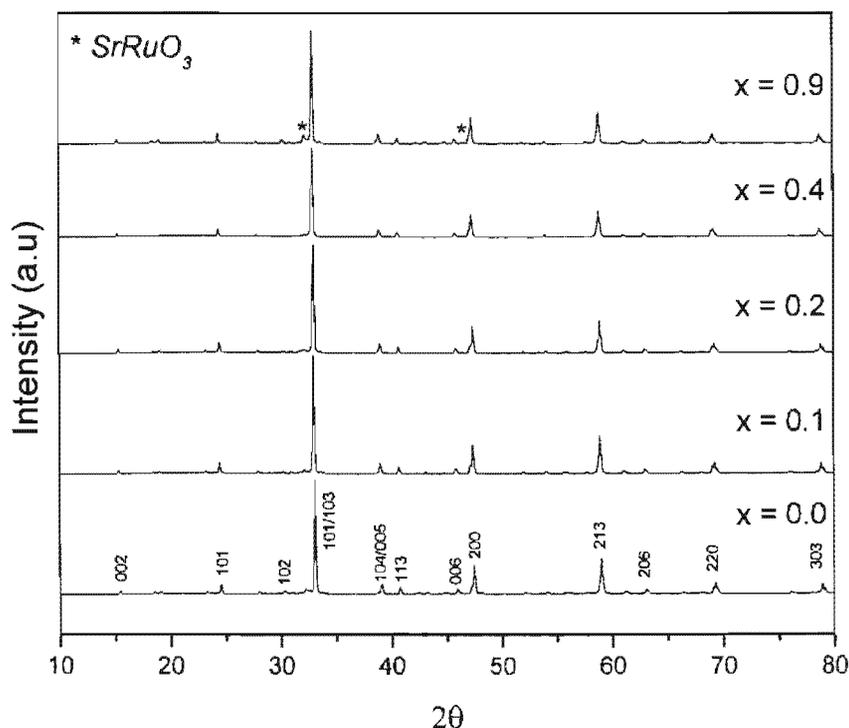


Fig. III. 3. Difractogramas de rayos-x del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8+z}$

Se propone que el mecanismo para la formación de la *ss* en este sistema es sustitucional, donde se substituyó el ión Ru^{4+} de mayor carga y radio iónico ($IR^{VI}Ru^{4+} = 0.620 \text{ \AA}$ [88]) por el ión Cu^{2+} de menor carga y tamaño ($IR^{IV}Cu^{2+} = 0.57 \text{ \AA}$ [88]), en este caso para conservar la electroneutralidad en la teoría se presentan dos posibilidades para explicar el mecanismo de la *ss* [86].

1. Creación de vacancias aniónicas $\Rightarrow Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8-x}V_x$ ($V =$ Vacancia aniónica).
2. Creación de cationes intersticiales. $\Rightarrow Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+2x}O_8$

En nuestro sistema, es muy difícil que sea posible la creación de cationes intersticiales como mecanismo de la formación de la *ss*, porque el radio iónico del *Cu* es muy grande ($IR^{IV}Cu^{2+} = 0.57 \text{ \AA}$). En el intervalo $0.0 < x < 0.4$ en donde se obtiene una *ss*, se observa que el parámetro de la celda *a* disminuye con el contenido del *Cu* (Fig. III. 4), Este resultado es lo que se esperaba, ya que los átomos de *Ru* y *Cu* están substituidos adecuadamente, es posible que el mecanismo de la formación de la *ss* se lleve a cabo por la creación de vacancias aniónicas. En la variación del parámetro *c* con la concentración del *Cu* (Fig. III. 4), se observa un ligero incremento para $x = 0.2$, probablemente esto se debe a que los iones de *Cu* presenten una valencia +3 cuyo radio iónico es igual a 0.68 \AA [88]. Para determinar con exactitud la valencia de los iones de cobre, se necesita caracterizar las muestras con otras técnicas como XANES, a las cuales, por el momento, no tenemos acceso.

En la tabla 6 se muestran los valores de los parámetros de la celda tetragonal obtenidos y los reportados en la literatura [32]. Se observa que Klamut y sus colaboradores [32, 73] reportaron también la disminución de los parámetros de la red *a* y *c* con el contenido del cobre y que la estructura cristalina sigue siendo tetragonal para $0.0 < x < 0.75$.

Tabla 6. Parámetros de red (*a* y *c*) obtenidos y reportados en la literatura.

<i>x</i>	<i>a</i> (aire)	<i>a</i> (6 <i>h</i> / <i>O</i> ₂)	<i>a</i> (41 <i>h</i> / <i>O</i> ₂)	<i>a</i> [44,45]	<i>c</i> (aire)	<i>c</i> (6 <i>h</i> / <i>O</i> ₂)	<i>c</i> (41 <i>h</i> / <i>O</i> ₂)	<i>c</i> [44,45]
0.1	3.83062	3.83242	3.83818	3.8355	11.5235	11.5235	11.5465	11.526
0.2	3.83012	3.83093	3.83716	3.8275	11.5281	11.5288	11.5457	11.528
0.4	3.82918	3.8300	3.8366	3.8235	11.5131	11.514	11.5448	11.509

En nuestro caso, el orden de decremento es muy insignificante ($\sim 10^{-4}$), mientras que para Klamut [32] es del orden de 10^{-3} . Posiblemente esta diferencia se debe a que el método que empleó Klamut y sus colaboradores para la síntesis de las muestras es de reacción en estado sólido a alta presión en atmósfera de oxígeno, mientras que en este trabajo se prepararon las muestras en atmósfera ambiente. También no se descarta la posibilidad de la calibración de los equipos empleados de DRX.

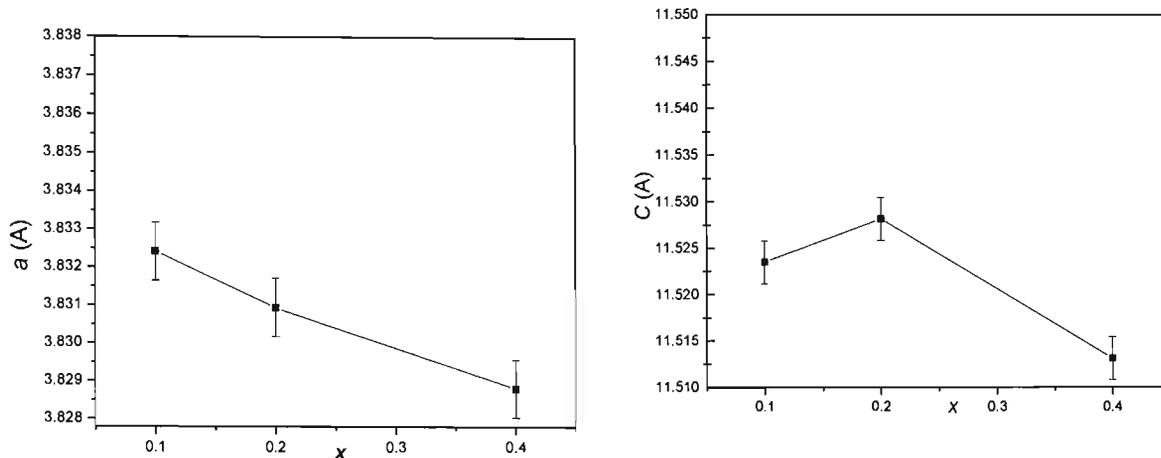


Fig. III. 4. Variación de los parámetros de red a y c con el contenido del cobre para el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$

Para observar el efecto de la oxigenación en la estructura cristalina del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ con $0.0 < x < 0.4$, se calcularon los parámetros de red a y c para diferentes tiempos en atmósfera de oxígeno (cero, 6 y 41 h). Se observó que la estructura cristalina sigue siendo tetragonal para todas las composiciones y que a y c aumentan con el tiempo de oxigenación. Esto indica que el oxígeno entra a la estructura (Fig. III 5).

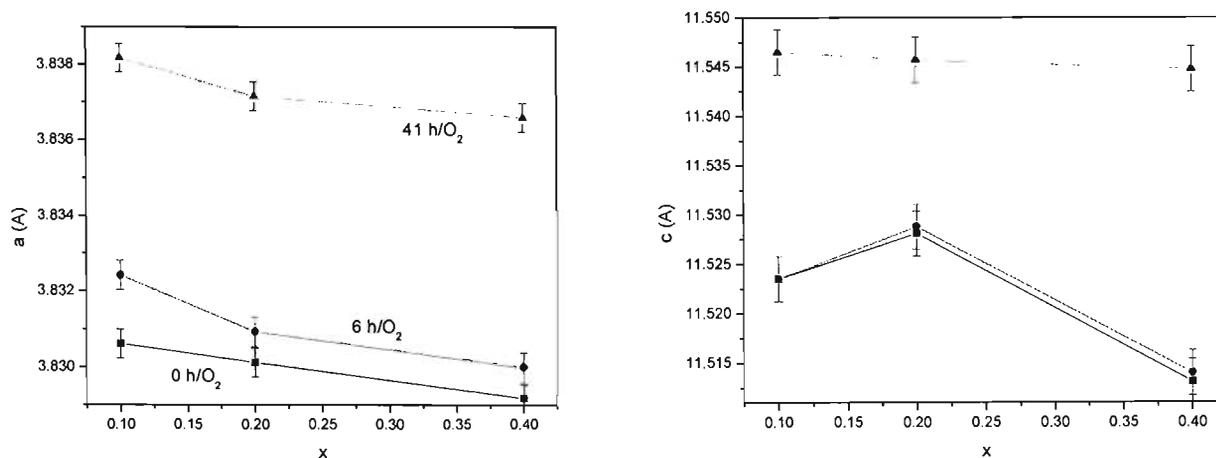


Fig. III 5. Variación de los parámetros de la celda para el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ a diferentes tiempos de oxigenación

En la Fig. III. 6 se presenta la variación de los parámetros de red con respecto al contenido de Cu para las muestras calentadas en aire. En ésta se ha incluido el comportamiento de la ley de Vegard.

Se observa que la variación del parámetro a con el contenido del Cu es lineal en el intervalo $0.0 < x < 0.4$, mientras que el cambio en el parámetro de la celda c con la concentración del Cu muestra una ligera desviación positiva con respecto a la linealidad y la ley de Vegard.

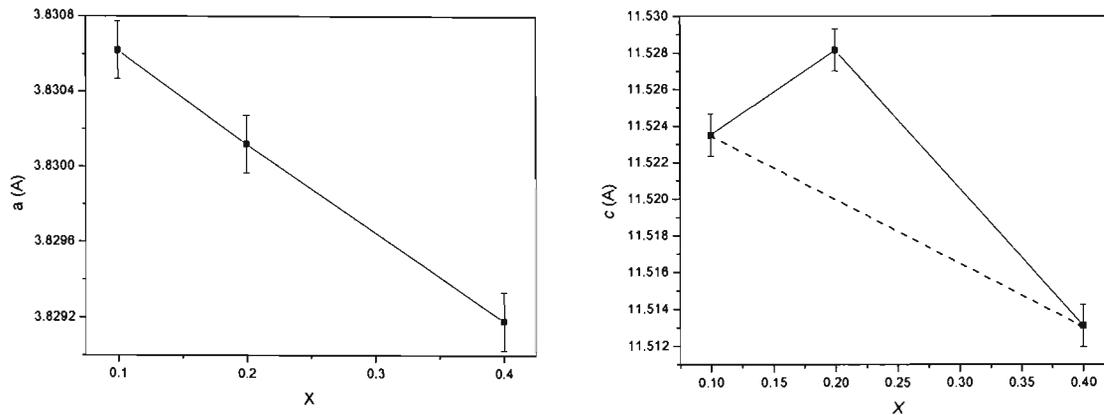


Fig. III 6. Variaciones de los parámetros de red a y c para el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8±z}$ con respecto a la concentración del Cu . La línea a trazos corresponde al comportamiento descrito por la ley de Vegad.

Las características topográficas de las muestras cerámicas fueron obtenidas mediante la técnica de MEB (ver sección II. 2.3). En las Fig. III 7, III 8 y III 9 se muestran respectivamente las micrografías de las muestras sinterizadas en aire a $T = 1010 - 1040$ °C del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8±z}$ para $x = 0.1, 0.2$ y 0.4 .

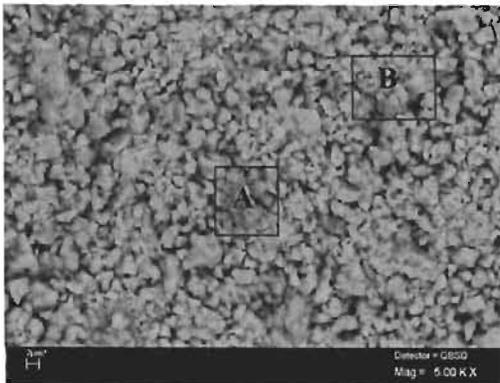


Fig. III 7. MEB para $Ru_{0.9}Sr_2GdCu_{2.1}O_{8±z}$

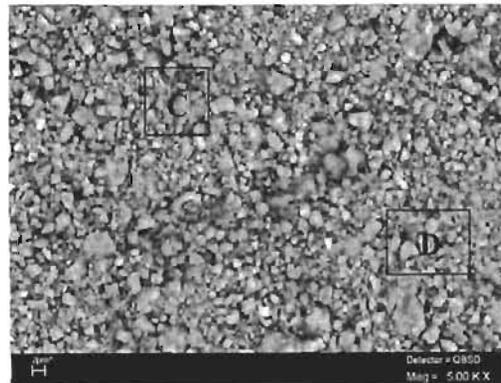


Fig. III 8. MEB para $Ru_{0.8}Sr_2GdCu_{2.2}O_{8±z}$

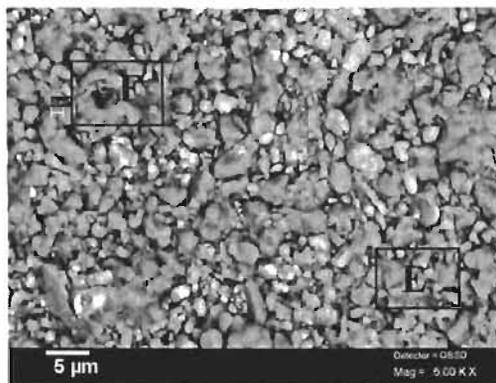


Fig. III 9. MEB del compuesto $Ru_{0.6}Sr_2GdCu_{2.4}O_{8±z}$

En estas micrografías se observa lo siguiente:

1. La distribución del tamaño de grano no es uniforme.
2. Los granos tienen diferentes tonos, los cuales pueden corresponder a otras fases no detectadas por DRX.

Se puede relacionar la no homogeneidad de las muestras al tiempo con el cual fueron sintetizadas. Es probable que con más tiempo de síntesis se obtengan muestras con mejor homogeneidad.

A partir de las micrografías de las muestras con $x = 0.1, 0.2$ y 0.4 ilustradas en la Fig. III 7, Fig. III 8 y Fig. III 9, se calcularon los intervalos de tamaño de grano de las partículas en donde se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Intervalo del tamaño de grano obtenido, a partir de las micrografías del MEB

x	0.1	0.2	0.4
<i>Intervalo del tamaño de grano (μm)</i>	1 - 6	1 - 3	2 - 8

La diferencia del tamaño de grano entre las composiciones puede estar relacionada con la forma en la que se molió cada muestra.

Para comprobar la obtención de la fase en interés, primero se calcularon los porcentajes atómicos teóricos de las composiciones con $x = 0.1, 0.2$ y 0.4 , que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Porcentajes atómicos calculados del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$

x	0.1	0.2	0.4
<i>% atómico calculado</i>			
<i>Ru</i>	6.72	6.01	4.58
<i>Cu</i>	15.67	16.54	18.32
<i>Gd</i>	7.46	7.52	7.63
<i>Sr</i>	14.92	15.03	15.27
<i>O</i>	55.22	54.88	54.20

En la tabla 9, se muestran los intervalos de los porcentajes atómicos de los elementos de Ru, Cu, Sr, Gd y O que se esperaban considerando que el intervalo de error del equipo de $\pm 1 - 6 \%$ [87].

Tabla 9. Porcentajes atómicos esperados para el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$

x	0.1	0.2	0.4
<i>% atómico esperado</i>			
<i>Ru</i>	6.79 - 7.12 6.65 - 6.32	6.07 - 6.37 5.95 - 5.65	4.63 - 4.86 4.53 - 4.31
<i>Cu</i>	15.83 - 16.61 15.51 - 14.73	16.71 - 17.53 16.37 - 15.55	18.50 - 19.42 18.14 - 17.22
<i>Gd</i>	7.53 - 7.91 7.39 - 7.01	7.60 - 7.97 7.45 - 7.07	7.71 - 8.09 7.55 - 7.17
<i>Sr</i>	15.07 - 15.82 14.77 - 14.02	15.18 - 15.93 14.88 - 14.13	15.42 - 16.19 15.12 - 14.35
<i>O</i>	55.77 - 58.53 54.67 - 51.91	55.43 - 58.17 54.33 - 51.58	54.74 - 57.45 53.66 - 50.95

Se realizó el análisis por DEX para las muestras sinterizadas en aire en toda la superficie de la pastilla y puntual en las zonas marcadas en la Fig. III 7, Fig. III 8 y Fig. III 9. Al final se comparan los resultados experimentales mostrados en las Tablas 10a, 10b y 10c y los esperados indicados en la tabla 9.

Tabla 10a: Compuesto $Ru_{0.9}Sr_2GdCu_{2.1}O_{8\pm z}$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Cu</i>	<i>Gd</i>	<i>Sr</i>	<i>O</i>
<i>Análisis general</i>	4.14	18.52	10.22	9.25	57.86
<i>Zona A</i>	4.45	16.07	10.62	9.00	59.86
<i>Zona B</i>	4.95	19.36	10.97	9.37	56.35

Tabla 10b Compuesto $Ru_{0.8}Sr_2GdCu_{2.2}O_{8\pm z}$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Cu</i>	<i>Gd</i>	<i>Sr</i>	<i>O</i>
<i>Análisis general</i>	4.38	21.77	9.02	8.61	56.23
<i>Zona C</i>	4.40	21.10	9.45	8.73	55.52
<i>Zona D</i>	4.52	22.38	9.68	9.00	54.42

Tabla 10c: Compuesto $Ru_{0.6}Sr_2GdCu_{2.4}O_{8\pm z}$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Cu</i>	<i>Gd</i>	<i>Sr</i>	<i>O</i>
<i>Análisis general</i>	3.95	19.97	8.95	9.52	57.62
<i>Zona E</i>	4.69	17.82	8.41	9.64	59.44
<i>Zona F</i>	5.64	23.92	11.34	10.38	48.72

A partir de los resultados obtenidos en las tablas 10a, 10b y 10c se observa una gran diferencia entre de los porcentajes atómicos esperados y los obtenidos experimentalmente, ya que en las zonas en donde se hizo el análisis de EDX no corresponde a la fase que se buscaba, para verificar bien si con esta técnica corrobora con los resultados obtenidos por DRX, se tiene que hacer un análisis puntual en muchas zonas y hacer un promedio de los porcentajes atómicos obtenidos.

Se realizó el análisis de MET, para obtener el patrón de difracción, mediante el cual se calcularon los parámetros de red. La meta final es comparar los parámetros de la celda obtenidos por las técnicas de DRX y por MET y ver si hay una semejanza entre ambos. En la Fig. III 10, se presenta el patrón de difracción de la muestra con la composición $Ru_{0.6}Sr_2GdCu_{2.4}O_{8\pm z}$ sintetizada en aire.

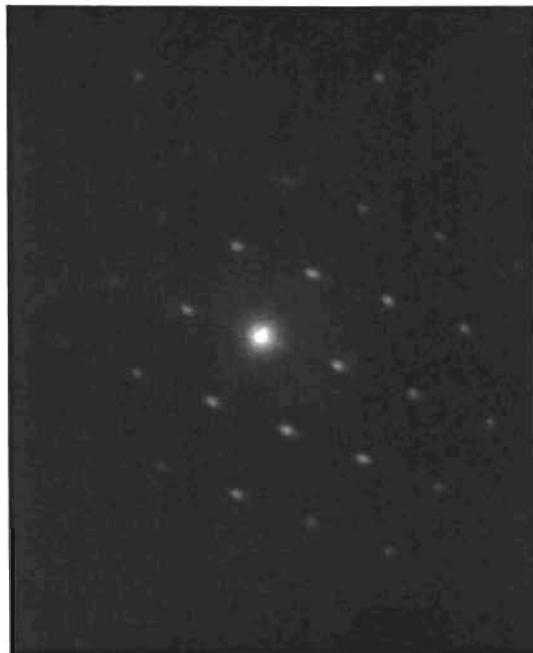


Fig. III 10. Patrón de difracción electrónica para $Ru_{0.6}Sr_2GdCu_{2.4}O_{8\pm z}$

Los parámetros de la red a y c fueron calculados mediante la fórmula:

$\lambda L/R_i = d_{hkl}$ [87], en donde $\lambda = 0.4 \text{ \AA}$ es la longitud de onda del haz incidente que se relaciona directamente con el voltaje de aplicado durante la observación ($V = 120 \text{ K}$), L es la longitud de la cámara del microscopio = 100 cm . R_i es la distancia entre cada uno de los puntos o máximos de reflexión en cada una de las tres direcciones, d_{hkl} es la distancia interplanar que se relaciona con los índices de Miller, para una celda tetragonal, $d_{hkl} = 1/[(h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{1/2}$.

A partir del patrón de difracción electrónica ilustrado en la Fig. III 10, se calcularon los valores de $\lambda L/R_i$ los cuales fueron comparados con d_{hkl} . Se encontró que $a = 3.56 \text{ \AA}$ y $c = 11.43 \text{ \AA}$. Estos valores son diferentes a los que se encontraron por medio de DRX en aire. Posiblemente esta diferencia se debe a que el patrón de difracción electrónica fue realizado para un monocristal, mientras que los valores de los parámetros de red obtenidos por DRX son un promedio de todos los cristales. Además, por difracción de electrones no se puede obtener siempre resultados que tengan la misma calidad de los resultados de DRX.

Se estudiaron las propiedades eléctricas de las muestras oxigenadas en forma de pastillas mediante la técnica de cuatro puntos. Las condiciones experimentales que se emplearon en las mediciones se explicaron detalladamente en la sección II.2.7.2. Las Fig. III 11, III 12 y III 13 indican las gráficas de la resistividad contra la temperatura de las muestras del

sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ con $0.0 < x < 0.4$ calentadas a $T = 960$ °C en flujo de oxígeno durante 6 h, 12 y 41 h.

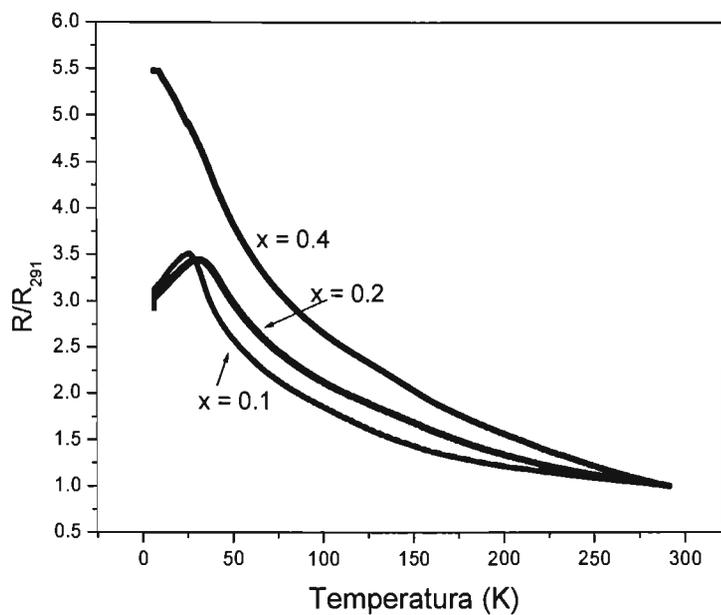


Fig. III 11. R/R_{291} vs. T de las muestras oxigenadas durante 6 h del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$

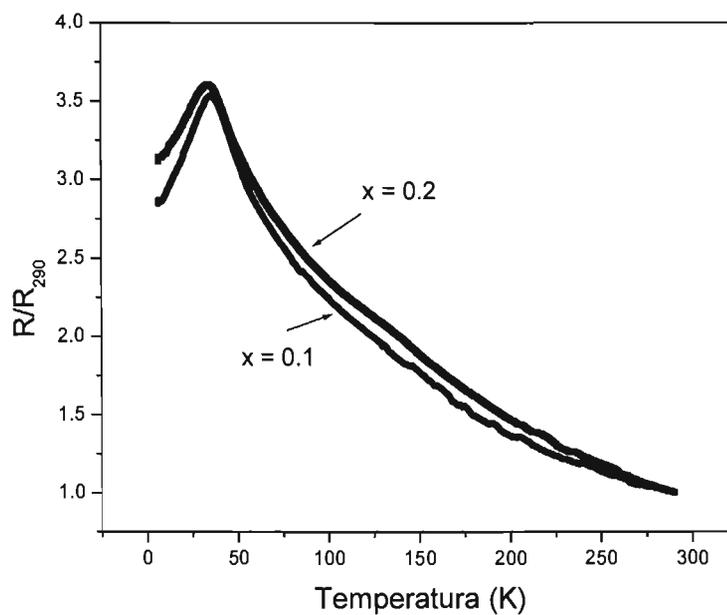


Fig. III 12. R/R_{290} vs. T de las muestras oxigenadas durante 12 h del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$

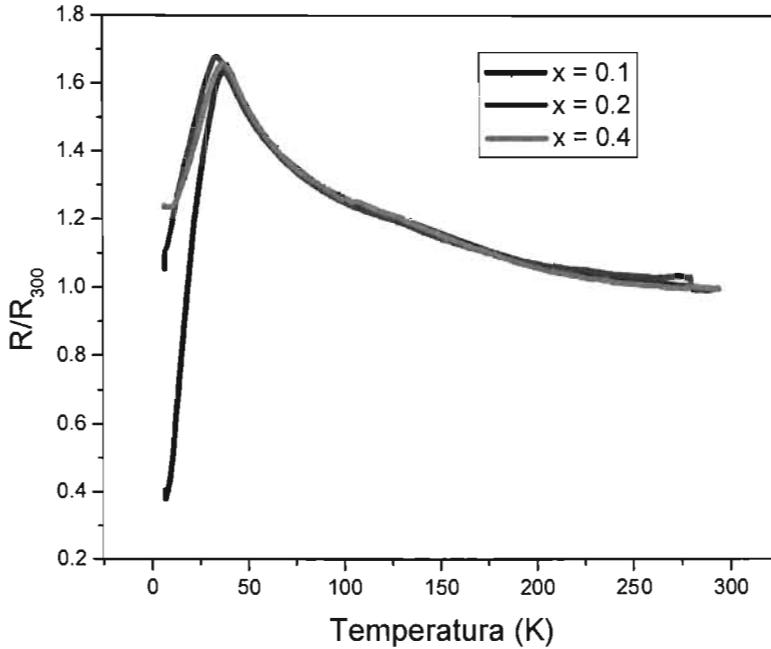


Fig. III 13. R/R_{300} vs. T de las muestras oxigenadas durante 41 h del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8±z}$

La coexistencia del FM y la SC en los sistemas de cupra-rutenatos tiene implícitas dificultades en las mediciones eléctricas y magnéticas. Si adicionalmente uno considera la existencia de más de una fase en la muestra en la que una de ellas se asume inicialmente minoritaria (la superconductora), la existencia del diamagnetismo no puede ser una prueba contundente de la SC de bulto, ya que la existencia de un escudo diamagnético rodeando a una fase no SC encubriría la presencia de ésta. El caso contrario es también válido, esto es, una fase minoritaria SC que existiera en una matriz no SC y FM no sería posible de detectar en mediciones de magnetización DC (tampoco AC) y el comportamiento global correspondería a la existencia de una fase magnética (FM). Esta situación ha sido señalada por Bernhard y sus colaboradores [17].

En las mediciones eléctricas (Fig. III 11, III 12 y III 13) se muestra una marcada transición de fase electrónica que puede ser adjudicada a una transición metal - aislante con el trazo característico de las que se ven en la SC. La temperatura de esta transición aumenta con el contenido del Cu (x), con un comportamiento que puede ser relacionado con el incremento en la concentración de los portadores de carga (huecos electrónicos).

Es notable que por otro lado, el número de reportes en los que el valor de la resistencia no cae a cero, y en los que el comportamiento magnético no es distinto de aquellos en los que sí $R = 0$. No está reportada a la fecha la existencia de una transición del tipo estructural en $Ru-1212$ dependiente de la temperatura para temperatura en el intervalo $2 \leq T \leq 300$ K, por lo que cabe la aseveración de que, conjuntamente con la medida del calor específico C_p , cuya transición es atribuible a una transición de segundo orden como la que se da en la SC, dicha transición en las medidas de R . vs. T correspondan a la existencia a una fase superconductora.

Por otro lado, las medidas eléctricas, son muy sugerentes de la existencia de la SC en las muestras del sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$ (Fig. III 13), solamente por la forma en la que se abate la resistencia vs. T. Sin embargo la imposibilidad de conseguir, por un lado, oxigenar a mayor tiempo, y por otro lado la probada heterogeneidad en la composición química de las fases como se muestran en las micrografías de MEB (Fig. III. 7, III 8 y III 9) y los resultados de EDX, aún las meticulosamente obtenidas, nos conducen a pensar en la existencia probable de una fase superconductor de tipo minoritaria que sea susceptible de mostrar SC filamentaria en las pastillas que fueron sujeto de medición. De esta manera sería posible mostrar la existencia de una súbita caída en la resistencia como función de la temperatura. Si la fase SC fuera minoritaria y la concentración fuera menor que aquella para conseguir conductividad percolativa, la resistencia tendría solamente dependencia con la longitud de la fracción no superconductor en el trayecto de la corriente; esto conduciría a una cambio drástico en la resistencia que no necesariamente llevara a observar cero en R. vs T. y daría también cuenta de la dependencia de la caída en la resistencia como función a) de la homogeneidad de la muestra y b) de los tiempos de oxigenación (mientras más se oxigena la muestra, el valor de la resistencia observado en la pseudo transición SC es menor). Los tiempos de oxigenación parecen mejorar el valor de mínima resistencia observada pero no desplazan importantemente el valor de la temperatura de transición, como señalando la existencia de una transición definida que sin embargo no puede ser completa debido a la naturaleza químicamente heterogénea de la muestra y a la pobre generación de portadores de carga (cabe señalar que aquí como en 123 el dopante es el oxígeno).

A partir de las Fig. III 11, III 12 y III 13, se observa que la dispersión en la transición de fase electrónica va disminuyendo con los tiempos de oxigenación, esto podría ser indicativo de que la muestra consigue mejorar la homogeneidad cuando se prolonga los tiempos de oxigenación (no contamos con información propia sobre el efecto de la presión del oxígeno).

Para demostrar la importancia del efecto de calentamiento en flujo de oxígeno en las propiedades eléctricas de las muestras, se realizaron las mediciones de la resistencia contra la temperatura para la composición $x = 0.4$ a diferentes tiempos en oxígeno. La Fig. III 14 muestra los resultados obtenidos.

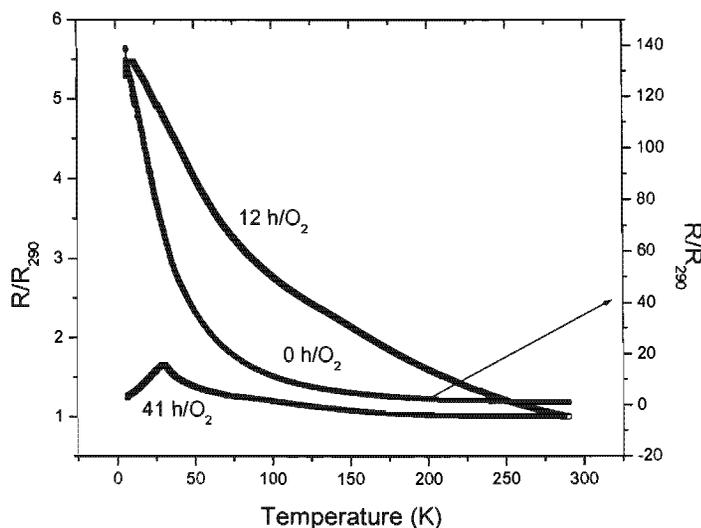


Fig. III 14. R/R_{290} vs T para $x = 0.4$ a diferentes tiempos de oxigenación.

A partir de la Fig. III 14 se observa que, la R/R_{290} ($T=100$ K) de la muestra no oxigenada es igual a 11.5. Con 12 h de oxigenación, R/R_{290} ($T=100$ K) disminuye hasta 2.8, este valor se reduce a 1.2 cuando se calienta la muestra durante 41 h en flujo de oxígeno. Eso es indicativo de que el oxígeno actúa como dopante del sistema Ru-1212, como en el caso del sistema del YBaCuO, salvo por la condición misma de que en el YBaCuO la oxigenación conlleva a una transición de fase estructural tetragonal-ortorrómbica que antecede a la transición superconductor. No mencionamos tampoco el hecho de que una transición a un estado antiferromagnético también antecede a un estado SC en YBaCuO en tanto que en el Ru-1212 no existe una transición estructural que acompañe el contenido de oxígeno y en lugar de una transición AFM aparece una FM; aún en las muestras en las que se ha eliminado cuidadosamente la impureza de la perovskita FM de RuSrO_3 ($T^{\text{Curie}} = \sim 166$ K).

Se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras oxigenadas durante 6 h del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_{2+x}\text{O}_{8\pm z}$ con $x = 0.1, 0.2$ y 0.4 (ver sección II. 6). La Fig. III 15 muestra la susceptibilidad magnética (χ_{ac}) contra la temperatura. A partir de este experimento, se observa que las muestras presentan un comportamiento ferromagnético y que la temperatura de Curie disminuye con el contenido del Cu (ver Fig. III 16). Eso significa que los átomos del cobre están sustituyendo los átomos del rutenio. En cuanto a la presencia de SC las mediciones que tenemos no han sido hechas con enfriamiento a campo cero (Zero Field Cooling, ZFC) por lo que la presencia de SC no podría ser mostrada en medida magnética y consecuentemente nada podría decirse de las fracciones SC.

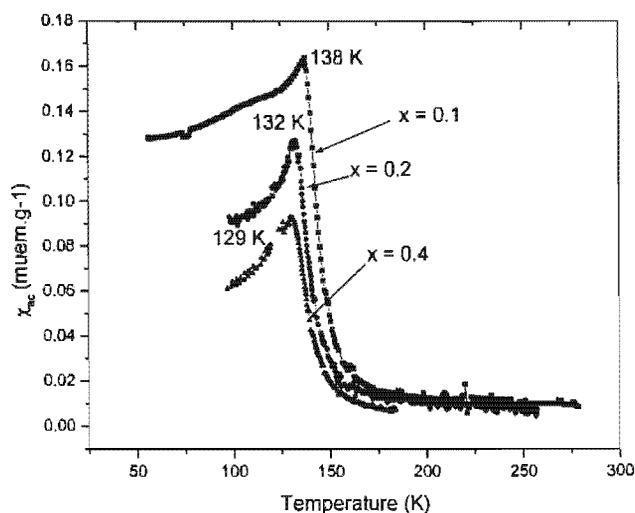


Fig. III 15. χ_{ac} vs. T del sistema $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_{2+x}\text{O}_{8\pm z}$

En la Fig. III 16, se muestra la variación de la temperatura de transiciones magnética con el contenido del Cu (x) en el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8+z}$.

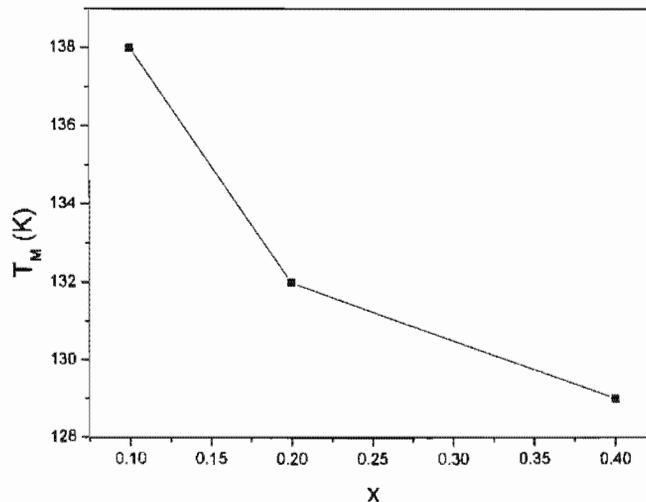


Fig. III 16. Variación de la T_M con el contenido del Cu en el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8+z}$

En el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8+z}$ se observó lo siguiente:

- 1- Por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica, se obtuvo una solución sólida con límite de solubilidad en $x = 0.4$.
- 2- La estructura cristalina de las muestras con $x = 0.1, 0.2$ y 0.4 es tetragonal e isoestructural a la composición $Ru-1212$.
- 3- Los parámetros de la celda disminuyen cuando se substituye el ión Ru^{4+} por el Cu^{2+} .
- 4- Las muestras no fueron superconductoras.
- 5- Las muestras presentan un comportamiento ferromagnético. La temperatura de transición ferromagnética disminuye con el contenido del cobre.
- 6- El proceso de calentamiento en atmósfera de oxígeno tiene un efecto muy importante en las propiedades de transporte eléctrico de las muestras; se observó que la resistividad de las muestras disminuye con el tiempo de oxigenación.
- 7- Las muestras presentan una transición semiconductor-conductor, la temperatura de esta transición aumenta con el contenido del cobre.

III. 2. Composición $RuSr_2GdCu_2O_{8\pm}$ ($Ru-1:2:1:2$).

El objetivo principal de estudiar la composición $Ru-1:2:1:2$ es encontrar las condiciones óptimas de reacción para la formación de una fase por medio de tres métodos de síntesis: reacción en estado sólido a presión atmosférica, reacción por fusión y sol-gel por polimerización de la acrilamida. En la literatura se reporta la síntesis del compuesto $Ru-1:2:1:2$ por las siguientes técnicas: reacción en estado sólido y sol-gel [77] los cuales son diferentes a los utilizados en este trabajo. Al final se selecciona el método más adecuado para la preparación de la fase $Ru-1:2:1:2$. Se presentan los resultados de DRX, MEB, resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética.

III. 2.1. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.

A partir de la mezcla en proporciones estequiométricas de los reactivos RuO_2 , Gd_2O_3 , CuO y $SrCO_3$, se preparó la fase $Ru-1:2:1:2$ por medio de reacción en estado sólido mencionada en la sección II. 1.1.2.



En la Tabla 11 se muestran los intervalos de temperatura y tiempo de reacción en aire que se utilizaron para formar la fase en interés. Entre cada tratamiento térmico, se muele la mezcla hasta la obtención de un polvo fino policristalino para obtener un mejor rendimiento.

Tabla 11. Intervalos de temperatura y tiempo de reacción en aire

<i>Intervalo de temperatura</i>	960 – 1015 °C
<i>Tiempo total de reacción</i>	28 d + 23 h

Después del tratamiento térmico en aire mencionado en la tabla 11, se observó la formación de unas trazas de la impureza $RuSrO_3$ con la fase $Ru-1:2:1:2$. Para minimizar su cantidad varios trabajos de investigación sugieren calentar la muestra en atmósfera reductora [17, 28 31, 37, 57, 58, 70, 74-76]. En nuestro caso se calentó la pastilla en flujo de argón durante 12 h a 960 °C y se enfrió lentamente. Después de los procesos antes mencionados, se observó la formación de la fase $Ru-1:2:1:2$ con una traza de la impureza $RuSrO_3$. Para mejorar las propiedades de transporte, se sinterizó la muestra en forma de pastilla a 1020 °C durante 1 d y 22 h en aire.

Se calentó la pastilla en atmósfera de oxígeno durante 6, 12, 41 h a 960 °C (ver sección I. 1. 1. 2) para observar su comportamiento eléctrico mediante las mediciones de la resistencia en función de la temperatura a partir de la temperatura ambiente hasta 10 K.

III. 2.1.1 Caracterización y discusión de resultados.

Durante todo el proceso de la síntesis, se caracterizó el material por DRX mediante un programa de corrida rápida mencionado en la sección II. 2.2.2 con el fin de seguir la evolución de cada etapa de reacción hasta la obtención de la fase de interés.

Después se realizó un programa de corrida lenta descrito en la sección II.2.2.2 con el cual se obtuvo el difractograma de polvos de $RuSr_2GdCu_2O_8$ ilustrado en la Fig. III 17 en donde se muestra que la estructura cristalina de $Ru-1:2:1:2$ es tetragonal con grupo espacial $P4/mmm$.

Se indexaron los difractogramas de polvo del compuesto $Ru-1:2:1:2$, comparando el patrón de DRX obtenido con los reportados en el programa Match (Ver Apéndice A), se menciona que el programa Match toma las bases de datos de JCPDF para mostrar gráficamente los patrones de DRX reportados en la literatura. Los parámetros de red a y c fueron calculados utilizando las reflexiones correspondientes a los índices de Miller (200) y (005) y que se muestran en la Fig. III 17.

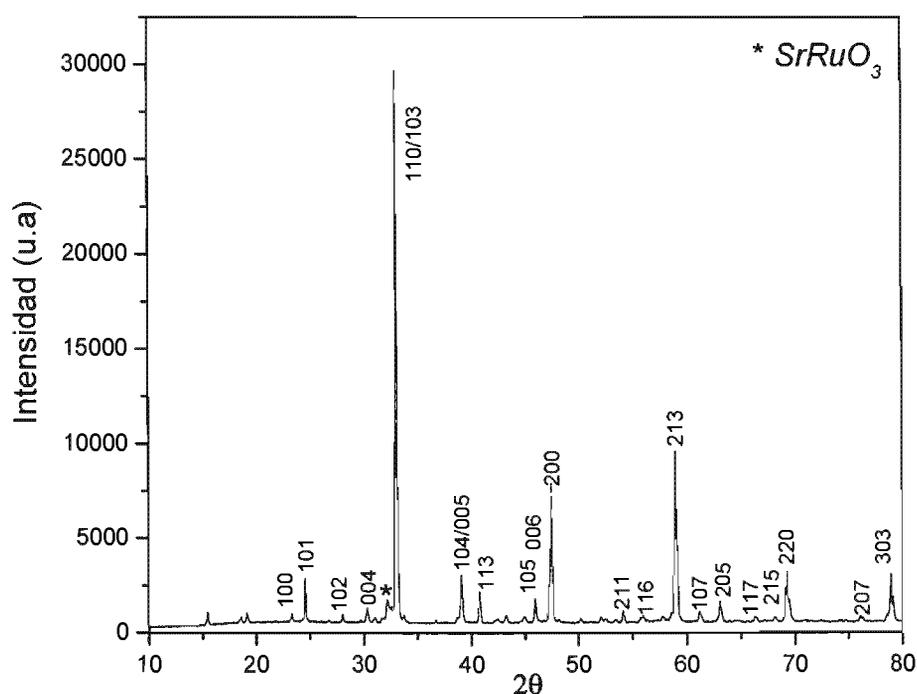


Fig. III 17. Difractograma de rayos-X del compuesto $Ru-1:2:1:2$

Para investigar el efecto de la oxigenación en la estructura cristalina de la composición $Ru-1:2:1:2$, se calcularon los parámetros de red a y c para diferentes tiempos en oxígeno. Se observó mediante los difractogramas de rayos-X que la estructura cristalina sigue siendo tetragonal y que los parámetros de la celda aumentan con el tiempo de oxigenación. Eso demuestra que el oxígeno entra a la estructura sin crear ningún cambio en ella. (Fig. III 18).

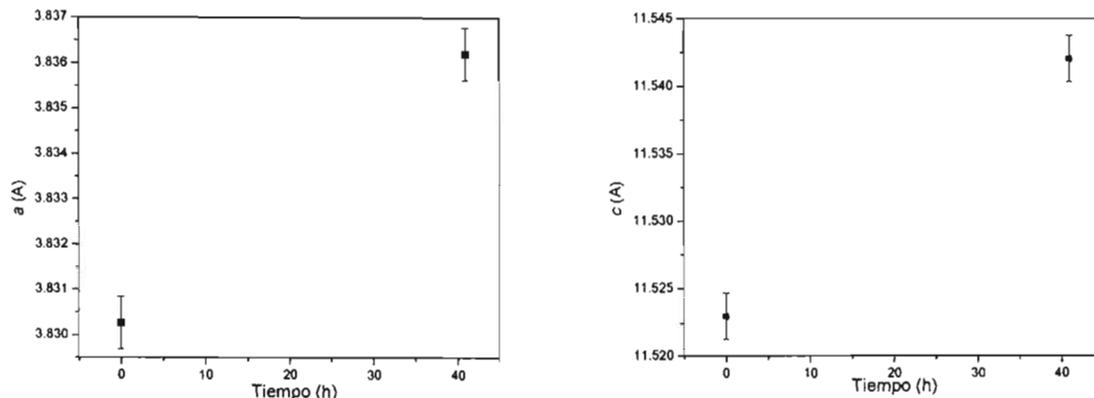


Fig. III 18. Variación de los parámetros de la celda a y c con el tiempo de oxigenación para el compuesto $Ru-1:2:1:2$

Se estudiaron las características topográficas y la composición química de la muestra sintetizada en aire por medio del análisis de MEB y DEX detallado en la sección II.2.3.2. En la Fig. III 19 se muestra la micrografía de la composición $Ru-1:2:1:2$, en donde se observa que existen granos con diferentes tonos, los cuales corresponderían a diferente composición. Se observa también que el tamaño de la partícula varía de 1 a 6 μm .

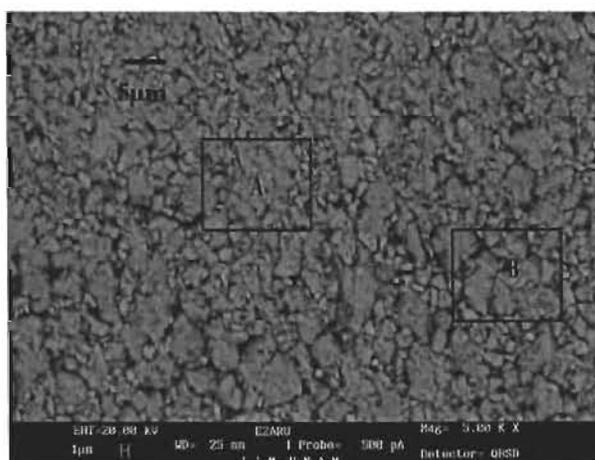


Fig. III 19. MEB del compuesto $Ru-1:2:1:2$

Se calcularon los porcentajes atómicos teóricos para el compuesto $Ru-1:2:1:2$, los cuales fueron comparados con los experimentales obtenidos por el análisis de DEX en toda la superficie de la pastilla sinterizada en aire a 1010 $^{\circ}C$, y en las zonas marcadas en la Fig. III 19. Se registraron los máximos de difracción para los átomos de Ru , Sr , Gd , Cu y oxígeno. La tabla 12, muestra los resultados obtenidos.

Tabla 12. % atómico teórico, esperados y experimental para la composición Ru-1:2:1:2.

Elementos	Ru	Sr	Gd	Cu	O
% atómico Teórico	7.41	14.81	7.41	14.81	55.55
% atómico esperado	7.48 -7.85 7.33- 6.97	14.96 -15.70 14.66-13.92	7.48-7.85 7.33-6.96	14.96-15.70 14.66-13.92	56.11-58.88 54.99- 52.21
Análisis general	6.90	15.02	6.42	13.09	58.58
Zona A	5.69	10.64	6.74	12.97	63.00
Zona B	4.78	9.50	10.79	17.13	57.80

Se calcularon los porcentajes atómicos esperados considerando que el error del análisis de EDX del equipo es entre 1 – 6 % [87]. A partir de los resultados obtenidos, se observa que los porcentajes atómicos experimentales del análisis general y los teóricos son similares, mientras que los que corresponden a las zonas A y B no coinciden con los porcentajes atómicos esperados. Para obtener un mejor resultado se deben barrer muchas zonas en la pastilla y sacar el análisis de EDX de cada zona, y al final hacer un promedio de los porcentajes atómicos de los elementos y compararlo con los esperados.

Se estudió por medio del método de cuatro puntas mencionado en la sección II. 2.7.2, el comportamiento eléctrico de la muestra oxigenada durante 6, 41 y 64 h a 960 °C. Las Fig. III 20 III 21 y III 22 muestran sucesivamente las gráfica de la resistividad en función de la temperatura de la muestra oxigenada durante 6, 41 y 64 h.

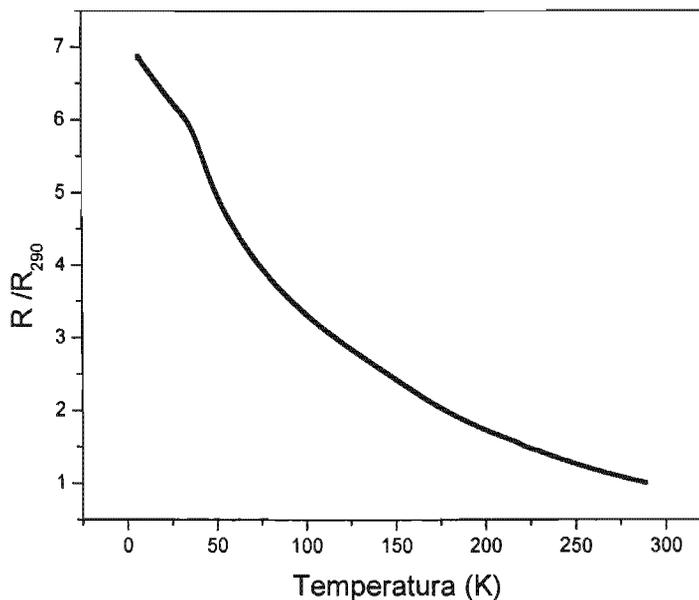


Fig. III 20. R/R₂₉₀ vs T para la muestra Ru-1212 oxigenada durante 6 h

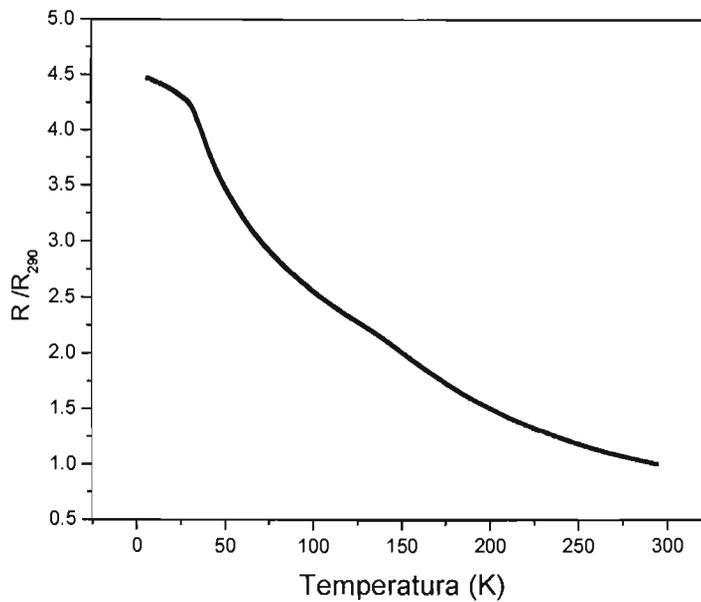


Fig. III 21. R/R_{290} vs T para la composición $Ru-1212$ oxigenada durante 41 h

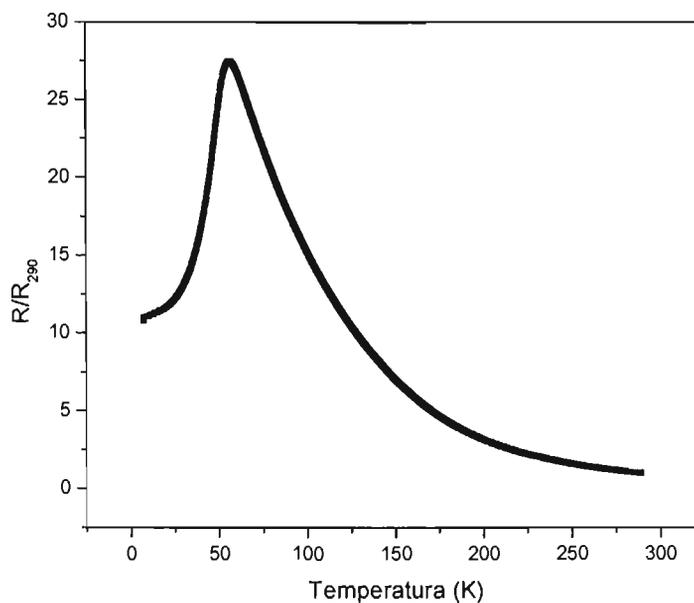


Fig. III 22. R/R_{290} vs. T para la muestra $Ru-1212$ oxigenada durante 64 h

En las mediciones eléctricas (Fig. III 20 y III 21), se observa que la resistividad de la muestra disminuye con el tiempo de oxígeno, eso indica que el dopante es el oxígeno, este mismo efecto se ha observado para el caso en el sistema de $YBaCuO$.

En la Fig. III 22, se observa que la resistividad presenta una transición electrónica muy marcada alrededor de 57 K, la cual puede ser relacionada a una transición metal-aislante. Las medidas eléctricas son muy sugerentes de la existencia de la SC en el compuesto $Ru-1212$, solamente por la forma en la que se abate la resistividad vs. la temperatura. Sin embargo la pobre generación de los portadores de carga debido a la imposibilidad de lograr

oxigenación a mayores tiempos, y por otro lado la naturaleza heterogénea en la composición química de la muestra (ver Fig. III 19 y los resultados de EDX), nos llevan a pensar en la existencia probable de la SC del tipo fase minoritaria que sea posible de mostrar SC filamentaria en las pastillas que fueron sujeto de medición.

Los resultados de la susceptibilidad magnética dc del compuesto *Ru-1212* oxigenado durante 64 h, se muestran en la Fig. III 23, en esta gráfica se observa una transición ferromagnética alrededor de 138 K.

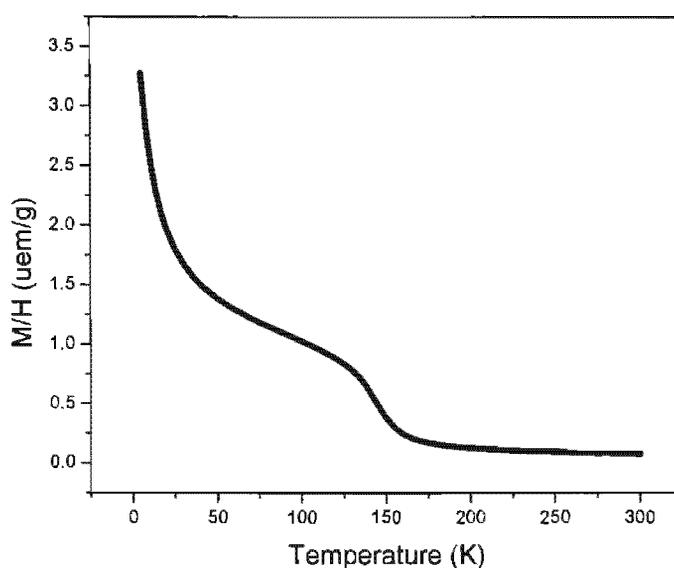


Fig. III 23. M/H vs. T para el compuesto *Ru-1212*

La Fig. III 23 muestra el inverso de la susceptibilidad molar, $1/\chi_M = (M/H^{ext})^{-1}$. Para obtener el momento magnético efectivo de los iones del Ru, se considera el comportamiento paramagnético en el intervalo $T = 200-300$ K, en donde la susceptibilidad magnético se describe como función de Curie-Wiess con dos contribuciones, uno que corresponde a los iones de Gd y el otro a los iones del Ru, $\chi_M = (C/T-\theta)_{Gd} + (C/T-\theta)_{Ru} + \chi_0$. En el primer término de la constante de Curie obtenido teóricamente $C_{Gd} = 7.9 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ y la temperatura de Curie $\theta = -9 \text{ K}$ [89. 90], χ_0 es la susceptibilidad que no depende de la temperatura, debido a la no linealidad de la gráfica del inverso de la susceptibilidad en el intervalo $T = 200-300$ K.

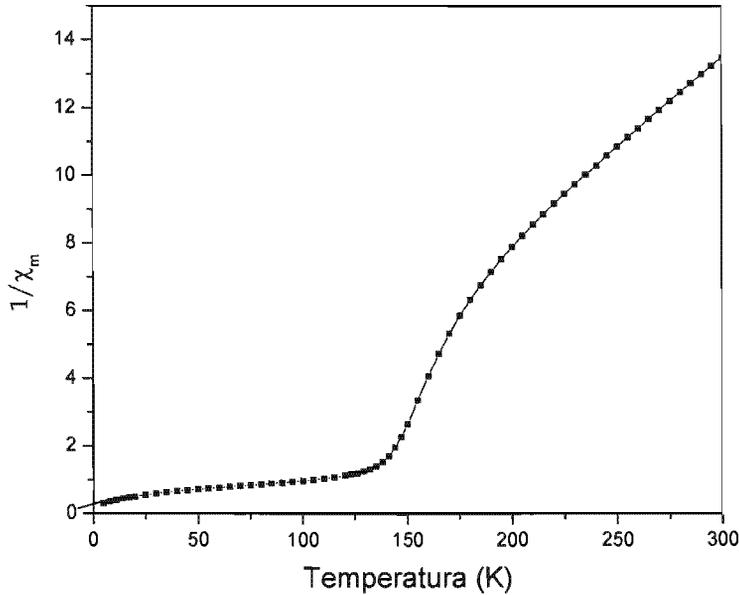


Fig. III 23. $1/\chi_M$ vs. T para el compuesto Ru-1212

En la Fig. III 24, se realizó un ajuste de la función $\chi^{-1}_M = [(C/T-\theta)_{Gd} + (C/T-\theta)_{Ru} + \chi_0]^{-1}$, en el intervalo $T = 230-300$ K, en donde se fijaron los valores de $C_{Gd} = 7.9$ y $\theta_{Gd} = -9$ K [88, 89]. En este caso $C_{Ru} = 2.37$ y por lo tanto $p = [3k_B C/N\mu_B^2]^{1/2} = 4.3 \mu_B$.

Para Ru^{4+} la configuración electrónica de su capa externa es $3d^4$, se presentan dos casos: a) Para alto espín (high spin, HS), $S = 2$, $p = 2[S(S+1)]^{1/2} = 2[2(2+1)]^{1/2} = 2[6]^{1/2} = 4.9 \mu_B$. b) Para bajo espín (low spin, LS) $S = 1$, $p = 2[2(1+1)]^{1/2} = 2[4]^{1/2} = 4 \mu_B$.

Para Ru^{5+} la configuración electrónica de su capa externa es $3d^3$, en este caso $S = 3/2$, $p = 2[2(3/2+1)]^{1/2} = 2[5]^{1/2} = 4.47$. En la literatura [39, 66-68], se informó que el ión Ru presenta una mezcla de carga (40% de Ru^{4+} y 60% de Ru^{5+}), este resultado fue obtenido por medio de la técnica de XANES. Utilizando estos datos de la literatura y sustituyendo los valores teóricos, se obtiene lo siguiente:

$$0.4 * 4.9 \text{ (HS)} + 0.6 * 4.47 = 4.642$$

$$0.4 * 4 \text{ (LS)} + 0.6 * 4.47 = 4.282.$$

Entonces comparando los resultados experimentales y los teóricos, es muy probable que tengamos una valencia mixta en el ión Ru, (Ru^{4+} y Ru^{5+}).

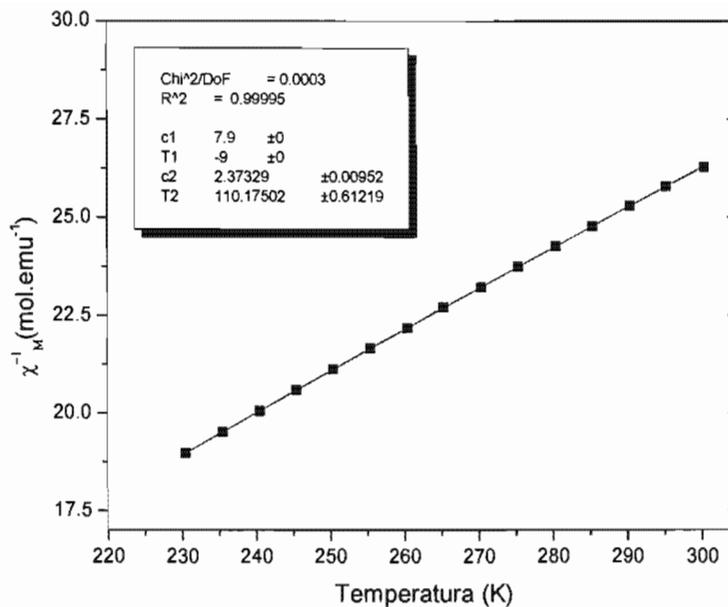


Fig. III 24. $1/\chi_M$ vs. T para el compuesto Ru-1212 en el intervalo 230-300 K

III.2.2. Reacción por fusión.

Se utilizó el método por fusión explicado en la sección II. 1.2, para la síntesis del compuesto Ru-1:2:1:2. Se mezclaron los reactivos RuO_2 , Gd_2O_3 , CuO y $SrCO_3$ en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata y se reaccionaron a 960 °C en aire.

Se observó por DRX la formación de los compuestos $RuSr_2GdO_6$ y CuO . Esta mezcla fue llevada a altas temperatura ($T = 1450$ °C) durante 30 min en aire utilizando un sobre de platino para evitar la contaminación del material fundido. Se enfrió rápidamente el material y se molió en polvo fino el cual fue calentado a 950 °C en atmósfera de argón durante 2 h, después se comprimió en forma de pastilla y se calentó a 950 °C en atmósfera de oxígeno durante 2 h

III. 2.2.1. Caracterización y discusión de resultados.

La Fig. III 25 muestra el difractograma de polvos del compuesto Ru-1:2:1:2 en donde se observa la obtención del material de interés con estructura cristalina tetragonal ($P4/mmm$).

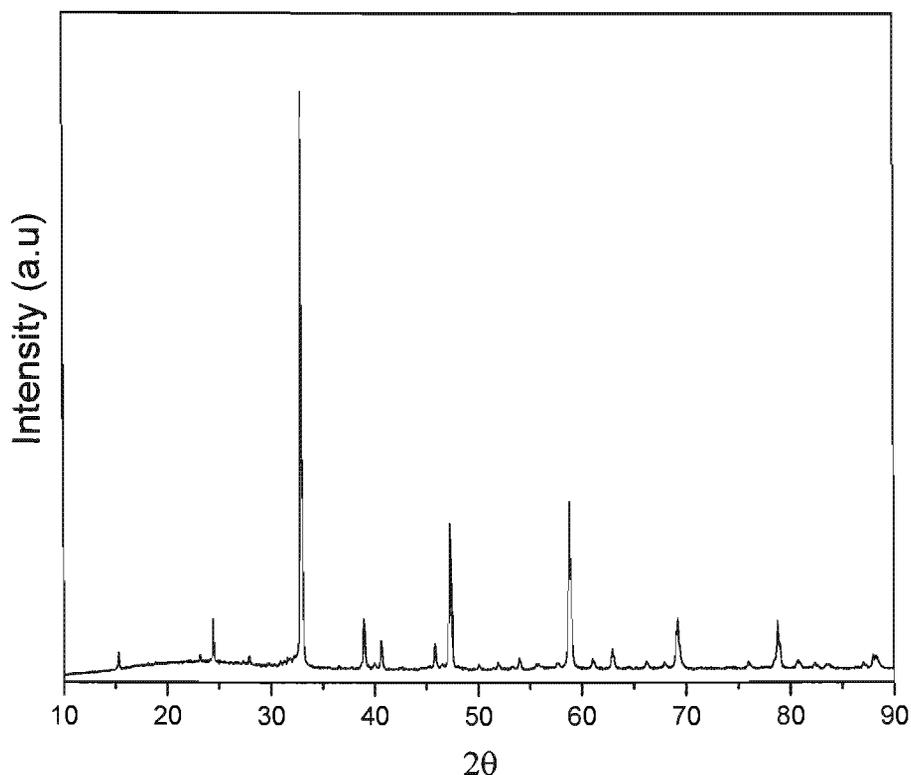


Fig. III 25. Difractograma de rayos-X del compuesto *Ru-1:2:1:2*.

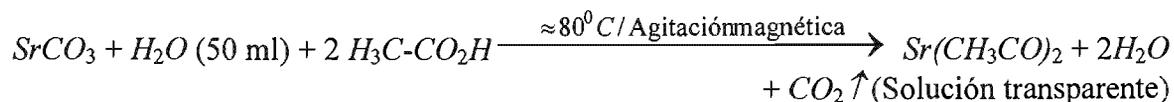
III. 2.3. Técnica de sol-gel por polimerización de la acrilamida.

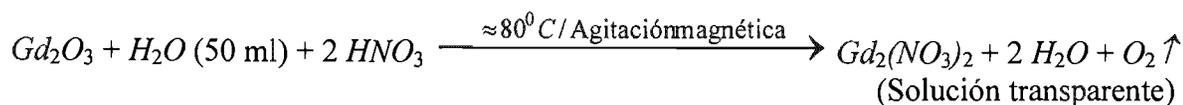
El procedimiento de la síntesis de la fase *Ru-1:2:1:2* por la técnica de sol-gel por polimerización de acrilamida descrito en la sección II.1.3 constó de tres etapas:

1. Formación de los soles.
2. Formación del Gel.
3. Formación de Xerogel.

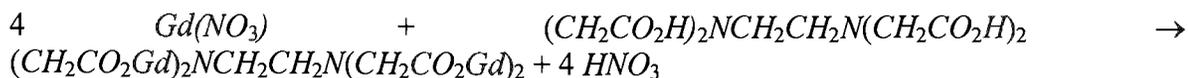
Para preparar 2 g de *Ru-1:2:1:2*, se partió de 0.4716 g de Gd_2O_3 , 0.4139 g de CuO , 0.3462 g de RuO_2 y 0.7682 g de $SrCO_3$.

- 1- En las siguientes reacciones, se muestran las etapas para formar los soles de cada reactivo:

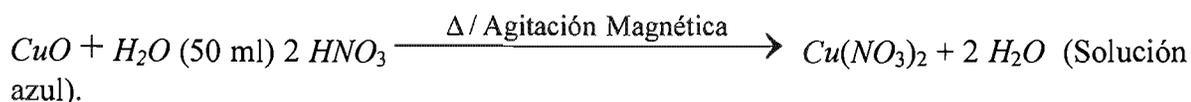




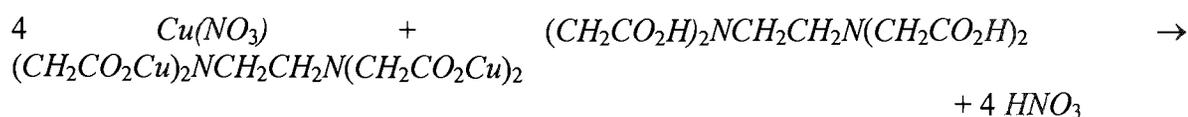
Se añadió 0.4 g de *EDTA* para encapsular el metal (*Gd*). Esta cápsula se rompe a la temperatura en la que se formó el compuesto deseado. La reacción correspondiente es la siguiente:



Se ajusta el *pH* de 3 a 6 incorporando el hidróxido de amonio.



Se agrega 2 g de *EDTA* a la solución azul para acomplejar el metal (*Cu*) según la reacción:



Se ajusta el *pH* de 3.6 a 6 añadiendo el hidróxido de amonio para realizar más rápida la gelación.

No se pudo disolver el polvo cristalino del *RuO₂* en el *H₂O*. Este se agrega en forma de policristales al finalizar la deshidratación del xerogel.

2- Para formar el gel, se agrega a la mezcla de los tres soles, 20 g de la acrilamida (*HC=CHCONH₂*), 2 g de N-N' metilenbisacrilamida (*H₂C=CHCONH*)₂CH₂ y 1 g de α-α' Azoisobutyronitril (*C₈H₁₂N₄*) en un vaso de precipitados sobre una parrilla con agitación magnética a una temperatura del orden de 100 °C durante 10 min.

3- La formación del xerogel se llevó a cabo deshidratando el gel en un microondas a una temperatura desde 80 a 135 °C aproximadamente por 4 h en atmósfera de argón para evitar la combustión en este proceso.

Se homogeniza el xerogel en un mortero mecánico de ágata y se le agrega 0.3462 g de *RuO₂*. Se vierte la mezcla en un crisol de alta alúmina y después se lleva a una temperatura de 990 °C durante 3 d y 5 h en aire y luego a 950 °C en flujo de argón por 2 h. Se comprimió el material resultante en polvo en pastilla y se sinterizó a 990 °C durante 17 h en aire para mejorar sus propiedades de transporte. Finalmente se calentó la pastilla en flujo de oxígeno durante 2 h a 950 °C.

III. 2.3.1. Caracterización y discusión de resultados.

Después del tratamiento térmico antes mencionado en aire, se elaboraron estudios de DRX por el método de polvos detallado en la sección II.2.2.1. En la Fig. III 26, se muestra el difractograma correspondiente para la composición $Ru-1:2:1:2$ sinterizada en aire en donde se observa una pequeña impureza identificada como $SrRuO_3$.

La Fig. III 26 muestra el difractograma de rayos-X del compuesto $Ru-1:2:1:2$, la indexación del mismo, se hizo en base a una celda tetragonal comparando el patrón de DRX obtenido con los resultados reportados por el programa Match (Ver anexo).

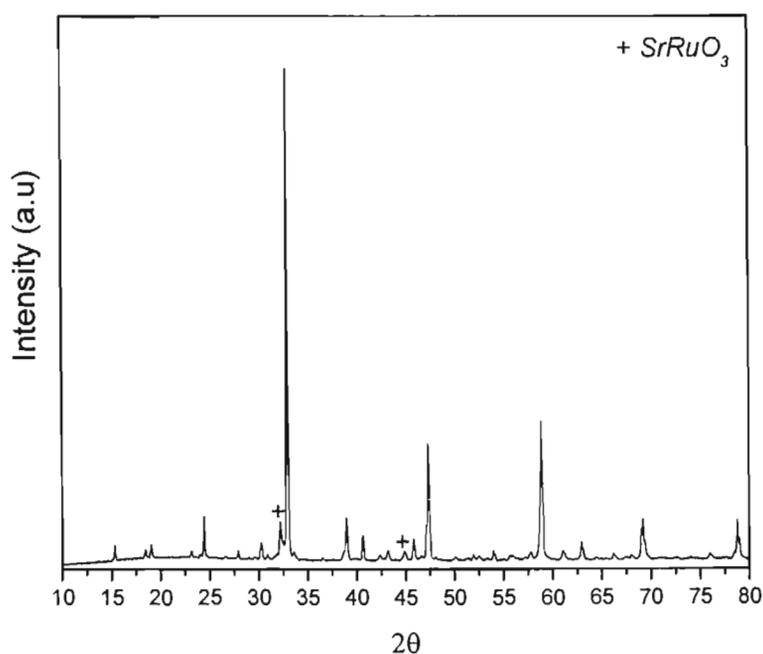


Fig. III 26. Difractograma de rayos-X del compuesto $Ru-1:2:1:2$.

Se estudió la morfología de la muestra sinterizada en aire por medio de la técnica de MEB. En la Fig. III 27 se muestra la micrografía correspondiente a este tratamiento.

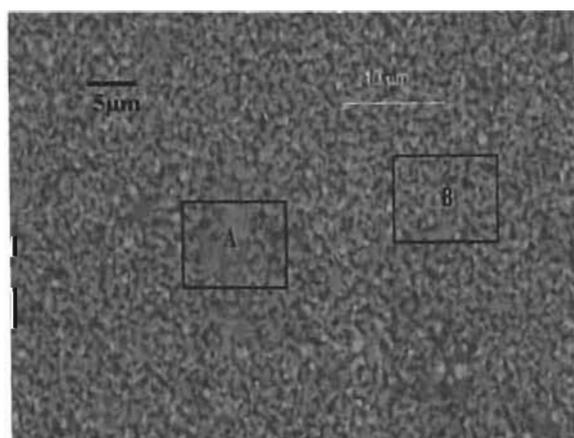


Fig. III 27. MEB del compuesto $Ru-1:2:1:2$

A partir de la Fig. III 27, se obtienen granos con diferentes tonos, los cuales corresponden a diferente composición. Se puede relacionar la no homogeneidad de las muestras al tiempo con el cual fueron sintetizadas. Es probable que con más tiempo de sintetización se obtengan muestras con mayor homogeneidad. Se observó que el tamaño de la partícula es del orden de 1 μm . En la tabla 13, se muestran los porcentajes atómicos teóricos y experimentales obtenidos por el análisis de DEX para la composición Ru-1:2:1:2. El análisis general se hizo en toda la superficie de la pastilla, mientras que el análisis puntual se realizó en las zonas marcadas en la Fig. III 27.

Tabla 13. % atómico teórico, esperados y experimental para la composición Ru-1:2:1:2.

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Sr</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>O</i>
<i>% atómicos</i>					
<i>Teóricos</i>	7.41	14.81	7.41	14.81	55.55
<i>esperados</i>	7.48 -7.85 7.33- 6.97	14.96 -15.70 14.66-13.92	7.48-7.85 7.33-6.96	14.96-15.70 14.66-13.92	56.11-58.88 54.99- 52.21
<i>Análisis general</i>	7.60	12.26	5.60	8.31	66.08
<i>Zona A</i>	7.94	11.16	9.32	7.35	64.23
<i>Zona B</i>	4.82	11.78	4.82	4.30	70.62

Se calcularon los porcentajes atómicos esperados de los elementos de Ru, Sr, Gd, Cu y O considerando que el intervalo del análisis de DEX del equipo es entre 1 - 6 % [87], a partir de los resultados experimentales, se observa que los porcentajes atómicos no corresponden a los valores esperados. Para poder comparar los porcentajes esperados y experimentales de todos los elementos se requiere realizar un barrido de muchas zonas en la pastilla y sacar un promedio de los valores de porcentajes atómicos.

Las mediciones eléctricas indican que la muestra sintetizada por el método de sol-gel, presenta un comportamiento semiconductor cuando se oxigena durante 2 h (Fig. III 28). Se observó el mismo comportamiento para la muestra Ru-1212 sintetizada por el método de reacción en estado sólido, oxigenada durante 6 h. La imposibilidad de conseguir, por un lado, oxigenar a mayor tiempo, y por otro lado la probada heterogeneidad (Fig. III 27 y los resultados obtenidos por DEX) en la composición química de las fase, pueden ser la razón por la cual no se observó superconductividad en la muestra.

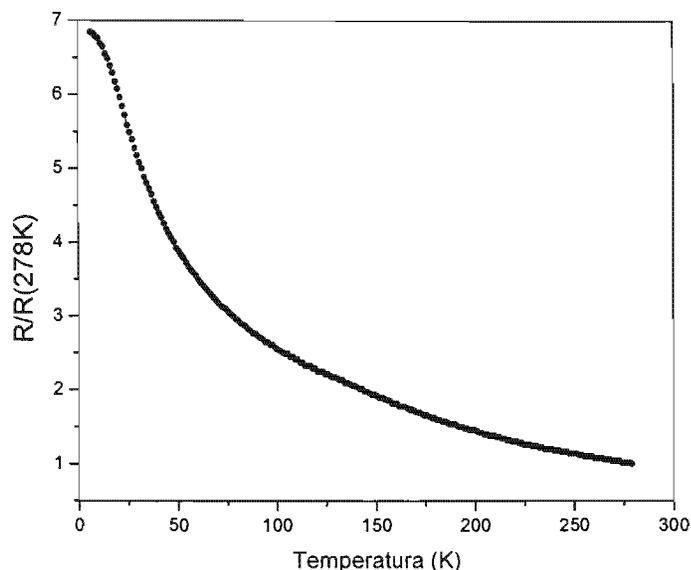


Fig. III 28. R/R_{278} vs. T para la composición $Ru-1212$

En la tabla 14 se muestran las condiciones de reacción por reacción en estado sólido a presión atmosférica, fusión y sol- gel, las cuales fueron empleadas para la síntesis de la fase $Ru-1:2:1:2$.

Tabla 14. Condiciones de reacción para las tres rutas de síntesis

<i>Método de reacción</i>	<i>Reacción en estado sólido</i>	<i>Fusión</i>	<i>Sol-gel</i>
<i>Intervalo de temperatura (°C)</i>	960 - 1015	1450	135- 950
<i>Tiempo total de reacción</i>	31 d + 22 h.	4 h + 30 min	3 d + 11 h
<i>Tiempo total en aire</i>	28 d + 23 h	30 min	3 d + 5 h
<i>Tiempo total en flujo de argón</i>	12 h	2 h	2 h
<i>Tiempo total en flujo de oxígeno</i>	2 d + 11 h	2 h	4 h

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 14, se observa que el método de fusión es el método que requiere menos tiempo para la síntesis de la fase $Ru-1:2:1:2$ [89, 90].

III. 3. Composición $RuSr_2Gd_2Cu_2O_{10\pm}$ ($Ru-1:2:2:2$).

Después de que se reportó la coexistencia de la SC y el magnetismo en el compuesto $RuSr_2(Gd_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_{10}$ por Felner y sus colaboradores [13], un gran número de investigadores se han enfocado en la síntesis del sistema $RuSr_2Ln_{2-x}Ce_xCu_2O_{10\pm}$ con $Ln = Ho, Dy, Gd, Eu, Sm$ y Y [15, 16, 38 – 41, 46, 48] para obtener un material puro y así poder estudiar sus propiedades estructurales y físicas. El interés principal de estudiar la composición $Ru-1:2:2:2$ en este trabajo es buscar la estabilidad termodinámica optimizando las condiciones de síntesis por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica y luego caracterizar la fase $Ru-1:2:2:2$ por DRX, MEB y DEX.

III. 3.1. Análisis preliminar.

Para obtener información acerca de las transiciones de fase y del intervalo de temperatura en donde se llevará a cabo la formación de la fase en interés, se elaboró el ATD en aire de la mezcla estequiométrica de los reactivos RuO_2 , $SrCO_3$, CuO y Gd_2O_3 . Se ilustra en la Fig. III 29 los resultados obtenidos.

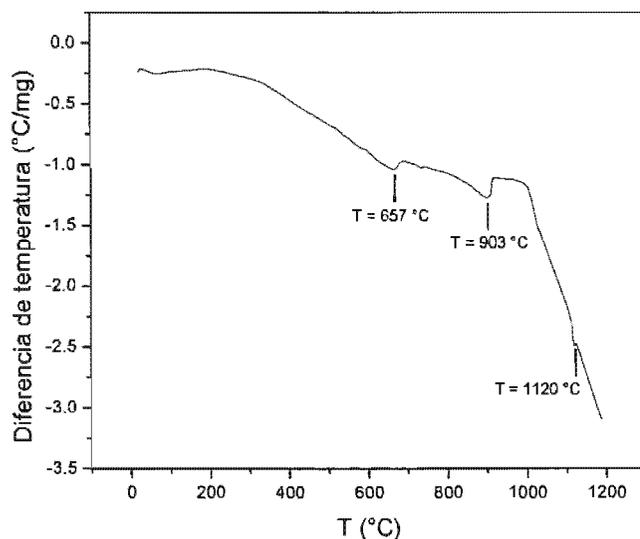


Fig. III 29. ATD de la composición $Ru-1222$

A partir de la Fig. III 30, se puede relacionar cada transición a reacción endotérmica o exotérmica. La tabla 15 indica los intervalos de temperatura en donde se observan las transiciones.

Tabla 15. Resultados del análisis de ATD para la composición $Ru-1:2:2:2$.

Intervalo de temperatura en donde se ocurrió la transición (°C)		
1: T = 70 - 200	2: T = 200 - 903	3: 903 < T < 1120

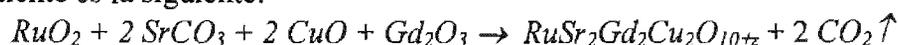
La transición observada en el intervalo de temperatura 1, es debida a la pérdida de moléculas de agua dentro de la mezcla estequiométrica. La segunda transición de fase corresponde a la descomposición del carbonato según la siguiente reacción:



Se puede relacionar la tercera transición de fase a la formación del compuesto *Ru-1:2:2:2*. Los intervalos de temperatura en donde se ocurre las transformaciones de fase para los compuestos *Ru-1:2:1:2* y *Ru-1:2:2:2* son similares. A continuación se describen las condiciones de síntesis por reacción en estado sólido a presión atmosférica.

II. 3.2. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.

La síntesis de la fase *Ru-1:2:2:2* se llevó a cabo por medio de la técnica de reacción en estado sólido a presión atmosférica mencionado en la sección II. 1.1.2. La reacción correspondiente es la siguiente:



En la tabla 16 se muestran las condiciones óptimas de reacciones que se encontraron para la síntesis de la fase *Ru-1:2:2:2*.

Tabla 16. Intervalos de temperatura y tiempo de reacción en diferentes atmósferas.

Intervalos de temperatura (°C) y tiempo de reacción		
En aire	En flujo de argón	En flujo de oxígeno
940 – 1050 / 10 d + 20 h	900/ 12 h	900/ 4 h

Entre cada tratamiento térmico en atmósfera de aire y de argón se molió la mezcla hasta la obtención de polvo fino con el fin de obtener un mejor rendimiento de reacción. El material resultante en polvo se comprimió en forma de pastilla y se sinterizó a 1050 °C durante 3 d. Se calentó la muestra en flujo de oxígeno durante 4 h a 900 °C.

III. 3.2.1. Caracterización y discusión de resultados.

En la Fig. III 31 se muestra el difractograma de rayos-x correspondiente a la fase *Ru-1:2:2:2* el cual fue indexado comparando el patrón de DRX obtenido y el reportado por el programa Match (Ver Apéndice A). Se menciona que el programa Match toma las bases de datos de JCPDF para mostrar gráficamente los patrones de DRX reportados en la literatura. Se calcularon los parámetros de red *a* y *c* utilizando los índices de Miller (200) y (0017) indexadas en la Fig. III 30. Se encontró que *a* = 3.83 Å y *c* = 28.72 Å con grupo espacial *I4/mmm*.

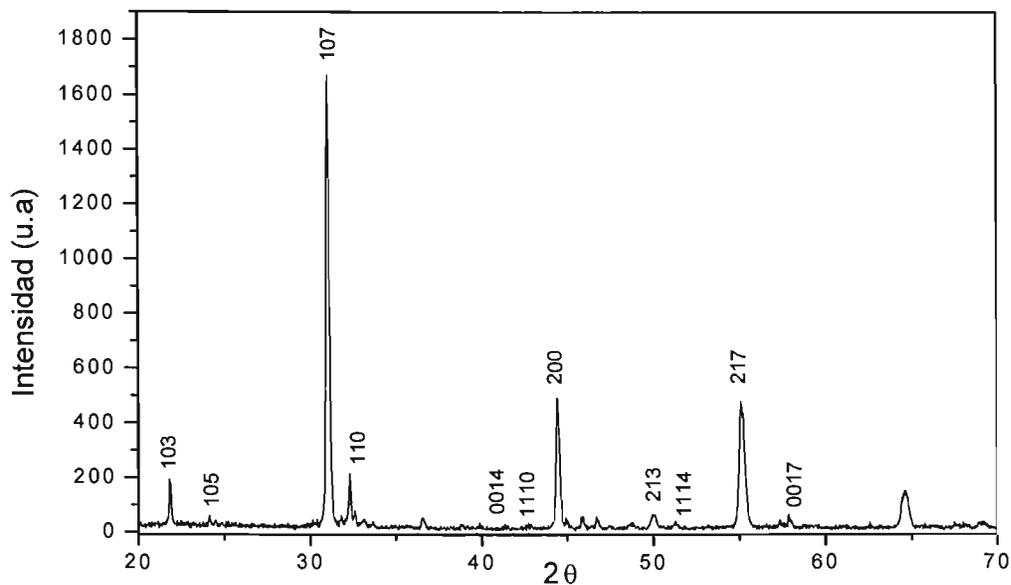


Fig. III 30. Difractograma de rayos-x para la composición $RuSr_2Gd_2Cu_2O_{10}$

Se estudió la morfología y la composición química de la muestra sinterizada en aire por medio de la técnica de MEB y DEX. La Fig. III 31 ilustra la micrografía de la composición $Ru-1:2:2:2$.

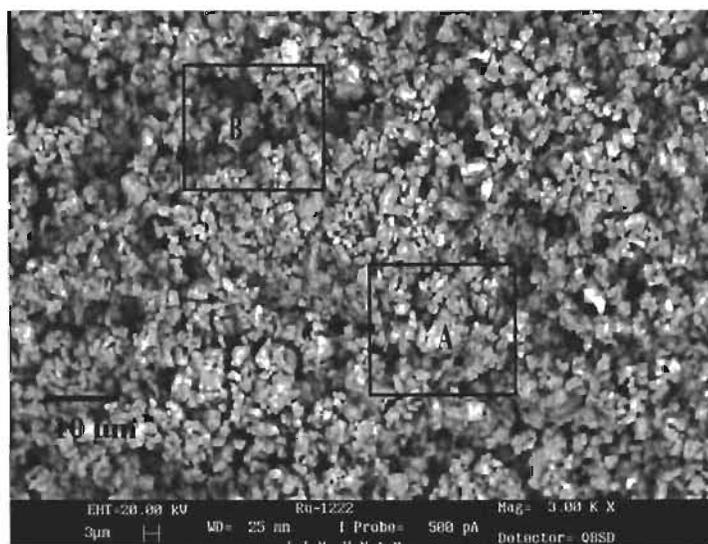


Fig. III 31. Micrografía de SEM para la composición $Ru-1:2:2:2$

A partir de la Fig. III 31 se observa que el tamaño de grano de las partículas varía entre 1 y 6 μm , también se nota que existen dos diferentes tonos. Probablemente para obtener una mejor homogeneidad, se tiene que aumentar el tiempo de la sintetización.

Por medio del análisis de DEX, se calcularon los porcentajes atómicos de los elementos en toda la superficie de la pastilla y también en las zonas marcadas en la Fig. III 32. La tabla 17 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 17. % atómico teórico, esperado y experimental para la composición $Ru-1:2:2:2$.

<i>Elementos</i> <i>% atómico</i>	<i>Ru</i>	<i>Sr</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>O</i>
<i>Teórico</i>	6.25	12.50	12.50	12.50	56.25
<i>Esperado</i>	6.31-6.63 6.19-5.88	12.63-13.25 12.38-11.75	12.63-13.25 12.38-11.75	12.63-13.25 12.38-11.75	56.81-59.63 55.69-52.88
<i>Análisis general</i>	6.77	14.81	11.14	10.14	57.14
<i>Zona A</i>	6.01	10.80	7.15	10.39	65.65
<i>Zona B</i>	5.24	11.39	16.73	29.67	36.97

Considerando que el intervalo de error del análisis de DEX del equipo es entre 1 - 6 % [87], se calcularon los porcentajes atómicos esperados de todos los elementos (tabla 17), a partir de los resultados obtenidos, se observa que los porcentajes atómicos esperados son diferentes a los obtenidos, sobre todo en las zonas en donde se hizo el análisis puntual, se requiere barrer muchas zonas y sacar los porcentajes atómicos en cada una, y al final obtener un promedio de los porcentajes atómicos de cada elemento para poder compara los resultados obtenidos por la técnica de DRX y DEX.

III. 4 Sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, para $0 < x < 2.0$.

Se realizó la sustitución del Sr ($IR^{XII} Sr^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$ [88]) por otro átomo del mismo grupo (II A) con radio iónico más pequeño como el Ca ($IR^{XII} Ca^{2+} = 1.34 \text{ \AA}$ [88]) para investigar si afecta tanto el tipo de elemento alcalinotérreo como el tamaño de átomo en la estructura cristalina y también en las propiedades físicas y particularmente las eléctricas. Recientemente L. T. Yang y sus colaboradores [73] estudiaron un sistema semejante sustituyendo el elemento alcalinotérreo Ba en el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ba_x)GdCu_2O_{8\pm z}$, con $0 < x < 0.1$, encontraron que T_c aumenta en el intervalo $0.0 \leq x \leq 0.07$ y disminuye cuando $x \geq 0.07$. A continuación se muestran las condiciones óptimas para la síntesis de la fase pura por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica, se presentan también las propiedades estructurales y eléctricas.

III. 4.1. Análisis preliminar.

El ATD en aire de la mezcla estequiométrica de reactivos a partir de la temperatura ambiente hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (Fig. III 32, III 33).

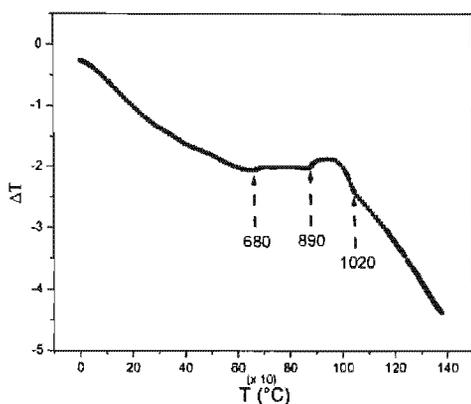


Fig. III 32. ATD para $x = 0.1$

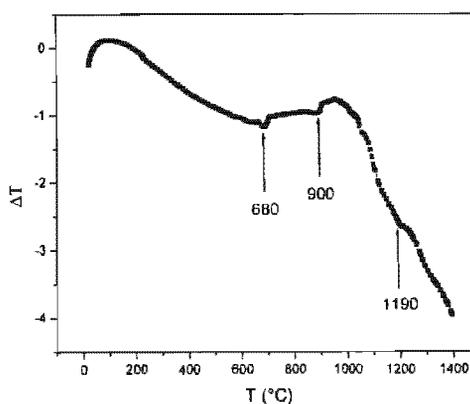


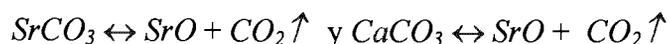
Fig. III 33. ATD para $x = 0.5$

Se muestra en la tabla 18 los intervalos de temperatura, en donde se observó las diferentes transiciones para las composiciones $x = 0.1$ y 0.5 .

Tabla 18. Resultados del ATD para el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$

x	Intervalos de temperatura en donde ocurre la transición de fase ($^\circ\text{C}$)		
0.1	1: $T = 70 - 200$	3: $680 - 890$	5: $T = 890 - 1020$
0.5	2: $T = 70 - 200$	4: $680 - 900$	6: $T = 900 - 1190$

La transición endotérmica observada en los intervalos de temperatura 1 y 2, es debida a la pérdida de moléculas de agua dentro de la mezcla estequiométrica. Para las dos composiciones, la evaporación de las moléculas de agua es una reacción endotérmica. En los intervalos 3 y 4, las transiciones de fase corresponden a la descarbonación según las siguientes reacciones:

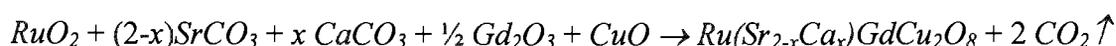


Se pueden relacionar las transiciones de fase 5 y 6 a la formación del material en interés e impurezas para $x \geq 0.2$.

III. 4.2. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.

Se utilizó el método de reacción en estado sólido a presión atmosférica explicado en la sección II.1.1 para la síntesis del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8+z}$ con $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ y 2.0 a partir de la mezcla en proporciones estequiométricas de los reactivos $RuO_2, Gd_2O_3, CuO, SrCO_3$ y $CaCO_3$.

La reacción correspondiente es la siguiente:



Se muestra en la tabla 19 las condiciones de reacción en atmósfera de aire que se emplearon para la preparación de las muestras.

Tabla 19. Intervalos de temperatura y tiempo de reacción en atmósfera de aire.

x	0.05	0.10	0.20	0.50	2.00
Intervalo de temperatura	960 - 1010	1040 - 1025	960 - 1027	950 - 1000	985 - 1050
Tiempo total de reacción	11 d + 20 h	12 d + 7 h	13 d + 8 h	25 d + 19 h	22 d + 11 h

Entre cada etapa de reacción, se molió la mezcla en forma de polvo fino con el propósito de obtener una homogeneidad y por lo tanto un mayor rendimiento de la reacción.

A partir de los tratamientos térmicos en aire, mencionados en la tabla 18, se observó mediante los patrones de DRX que las muestras con $x = 0.0$ y 0.05 muestran la formación de la fase $Ru-1:2:1:2$. Para $x = 0.1$ y 0.2 , se notó la presencia de una traza del compuesto $SrRuO_3$. Para eliminarla o disminuir su cantidad, varios trabajos de investigación, proponen calentar las muestras a altas temperaturas en atmósfera reductora (N_2 ó Ar) [17, 28 31, 37, 57, 58, 70, 74-76]. Aunque la substitución del ión de Sr por el ión del Ca no esta reportada, procedimos a colocar las muestras en atmósfera de argón durante 13 h - 1 d + 5 h a $960^\circ C$. Se observó que independientemente de la mezcla estequiométrica, se forma la impureza $SrRuO_3$ la cual es inestable cuando se calienta la muestra en atmósfera reductora. En la tabla 20, se presentan los resultados obtenidos después de los procesos precedentemente mencionados.

Tabla 20. Resultados de los tratamientos térmicos en atmósfera de aire y de argón

x	0.0	0.05	0.10	0.20	0.50	2.00
Resultados	$Ru-1:2:1:2$	$Ru-1:2:1:2$	$Ru-1:2:1:2$	$Ru-1:2:1:2$ + $SrRuO_3$ + Sr_2RuGdO_6	Sr_2GdRuO_6 y $CaCuO_2$	Sr_2GdRuO_6 , $CaCu_2O_3$ y Gd_3Ru

Después de los tratamientos térmicos en las dos atmósferas, las muestras con las composiciones $x = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.2 en polvo fino, fueron comprimidas en forma de pastilla, luego se sinterizaron a $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 d con enfriamiento lento en aire. Al final se calentaron las muestras con $x = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.20 en forma de pastilla durante 6, 12, y 41 h a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de oxígeno.

III. 4.2.1. Caracterización y discusión de resultados.

Mediante un programa de corrida rápida se obtuvieron los difractogramas del sistema $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$, en donde muestran la obtención de una solución sólida hasta $x = 0.1$ (Fig. III 34).

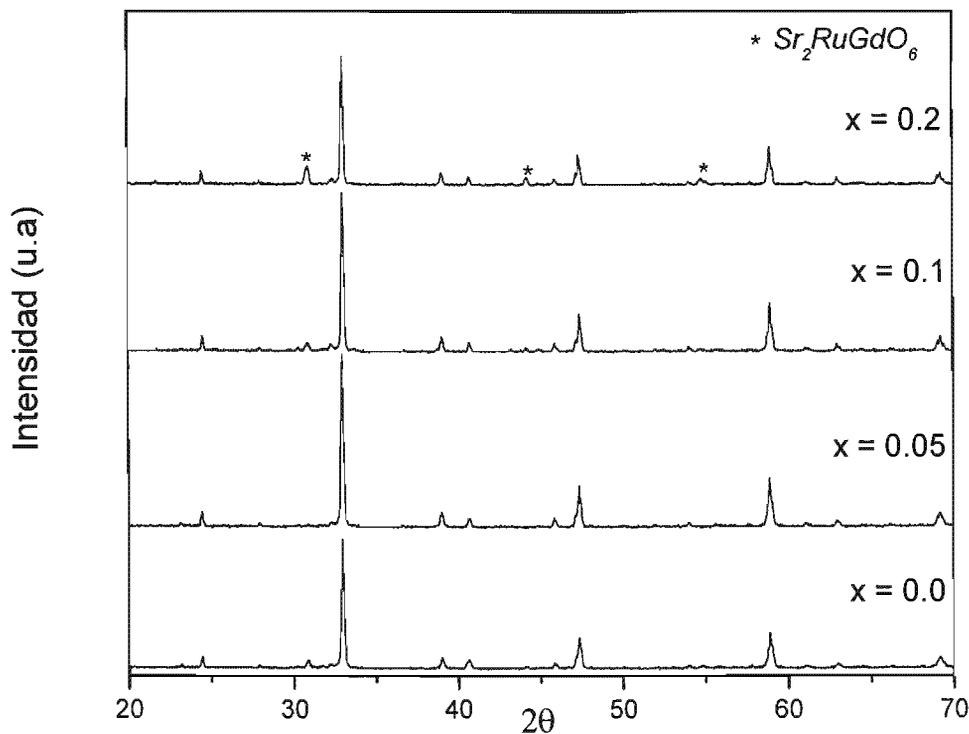


Fig. III 34. Difractograma de rayos-X para el sistema $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8+z}$

Se realizó un programa de corrida lento mencionado en la sección II.2.2.2 con la cual se obtuvieron los difractogramas de polvos del sistema $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8+z}$ para $x = 0.0, 0.05, 0.1$ y 0.2 ilustrado en la Fig. III 35. La indexación de los difractogramas de polvos, se hizo en base a una celda tetragonal comparando los resultados obtenidos con los reportados por el programa Match (Ver Apéndice A). Se señala que el programa Match toma las bases de datos de JCPDF para mostrar gráficamente los patrones de DRX reportados en la literatura. Se demostró que los patrones de DRX de las muestras sintetizadas en aire, muestran los picos característicos del material en estudio ($\text{Ru}-1:2:1:2$).

Se calcularon los parámetros de red a y c utilizando las reflexiones que corresponden a los índices de Miller (200) y (005) mostrados en la Fig. III 35.

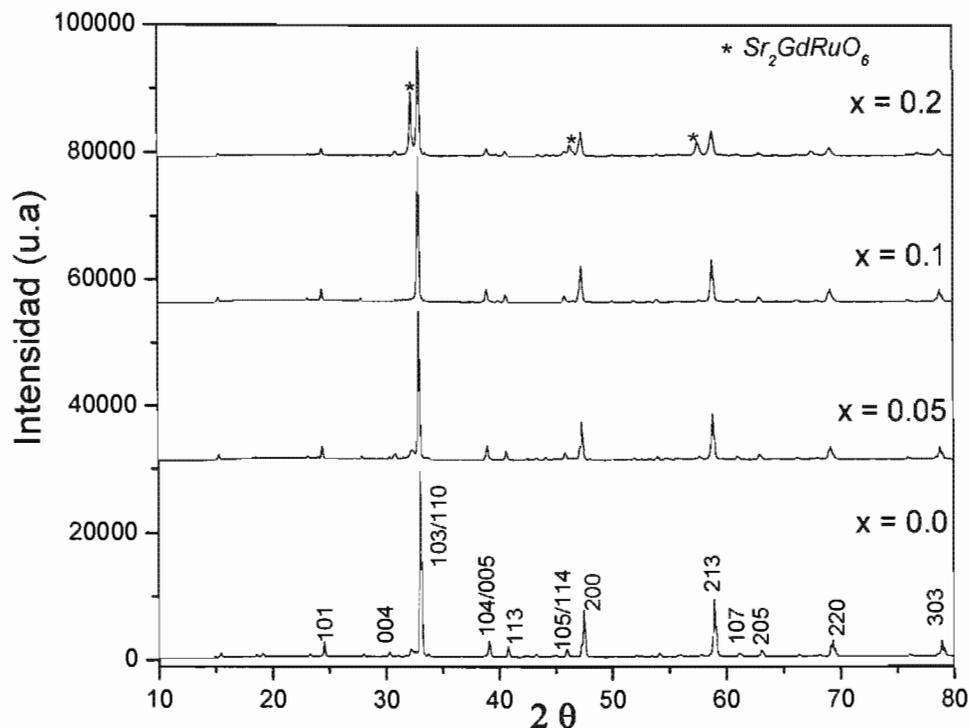


Fig. III 35. Difractograma de rayos-x para el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$

En la Fig. III 36 se muestra la variación de los parámetros de red a y c con el contenido de Ca (x) de las muestras sinterizadas en aire del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ para $x = 0.05$ y 0.1 . A partir de estas figuras, se observa que ambos parámetros decrecen cuando x crece. Se esperaba este resultado, ya que el radio iónico de calcio es menor que del estroncio. ($IR^{XII} Ca^{2+} = 1.34 \text{ \AA}$ y $IR^{XII} Sr^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$) [88]. Por lo que se considera que el mecanismo de la solución sólida para este sistema es tipo sustitucional.

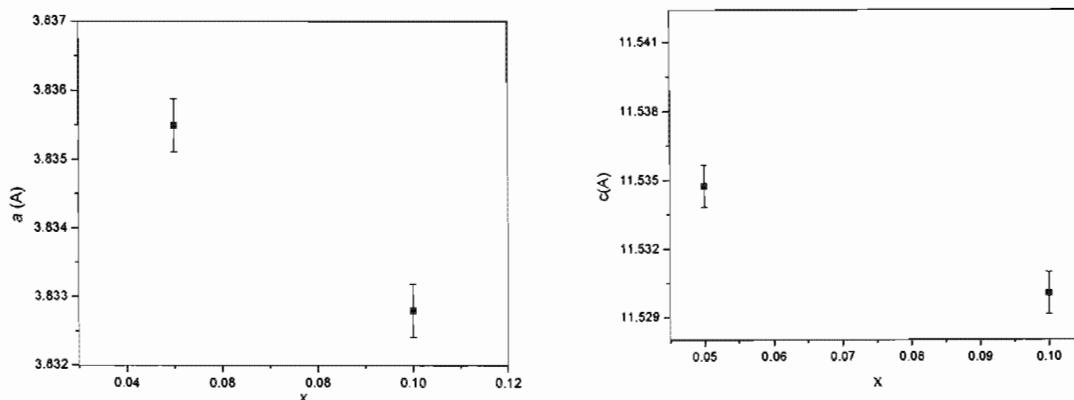


Fig. III 36. Variación de los parámetros de red (a y c) para el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$

Para demostrar el efecto de la oxigenación en la estructura cristalina para el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ con $x = 0.05$ y 0.1 , se calcularon los parámetros de la red a y c para las muestras oxigenadas durante 41 h y a cero h. Se observó que la estructura cristalina es tetragonal para todos los casos y que los parámetros a y c aumentan con respecto al tiempo de oxigenación (Fig. III 37). Eso indica que el oxígeno entra a la estructura cristalina sin cambio en ella.

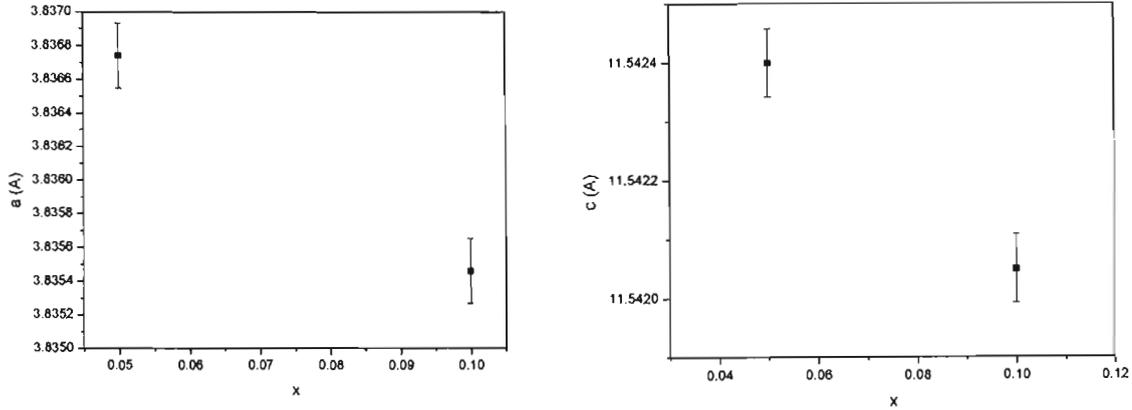


Fig. III 37. a y c vs. contenido del Ca para las muestras del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ oxigenadas a 41 h/O₂

Se realizaron los análisis por MEB para obtener información sobre la topología de la superficie de las muestras, los diferentes tamaños de grano de partículas y la composición química. Las condiciones experimentales con los cuales fueron realizados este análisis están mencionadas en la sección II.2.3.2. Las Fig. III 38 y III 39 muestran respectivamente las micrografías de las muestras del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ con $x = 0.05$ y 0.1 .

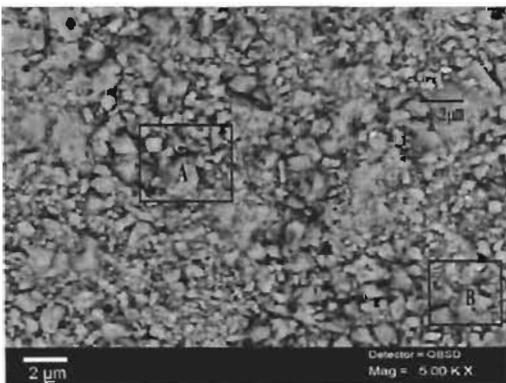


Fig. III 38. MEB para $RuSr_{1.95}Ca_{0.05}GdCu_2O_{8\pm z}$

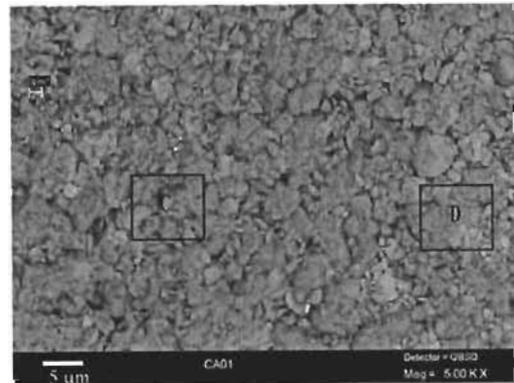


Fig. III 39. MEB para $RuSr_{1.9}Ca_{0.1}GdCu_2O_{8\pm z}$

Con respecto a las imágenes de las microestructuras de las muestras, se puede decir que:

1. El tamaño de grano de las partículas no es uniforme.
2. Existen granos con diferentes tonos, los cuales se relacionan a diferente composición. Posiblemente para que las muestras tengan mayor homogeneidad, se tiene que aumentar el tiempo de la sintetización.

A partir de las micrografías de las composiciones con $x = 0.05$ y 0.1 ilustradas en las Fig. III 39 y III 40, se obtuvieron los intervalos de tamaño de grano en donde se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Intervalos de tamaño de grano para las composiciones del sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8\pm z}$

x	0.05	0.1
Intervalo de tamaño de grano (μm)	1 - 8	1 - 6

Para corroborar con los resultados obtenidos por la técnica de DRX, se realizó el análisis de DEX para las muestras sinterizadas en aire. Primero se calcularon los porcentajes atómicos del sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8\pm z}$ con $x = 0.05$ y 0.1 en donde se muestran en la tabla 22. Después se obtuvieron los porcentajes atómicos en toda la superficie de la pastilla y también en las zonas marcadas en las Fig. III 38 y III 39. Los resultados del análisis de DEX se indican en las tablas 24a y 24b.

Tabla 22. Porcentajes atómicos calculados del sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8\pm z}$

x	0.05	0.1
% atómico Calculado		
<i>Sr</i>	32.5	31.66
<i>Ca</i>	0.85	1.66
<i>Ru</i>	16.66	16.66
<i>Gd</i>	16.66	16.66
<i>Cu</i>	33.33	33.33

Tabla 23. Intervalos de los porcentajes atómicos esperados del sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8\pm z}$

x	0.05	0.1
% atómico esperados		
<i>Sr</i>	32.83-34.45 32.18-30.55	31.98-33.56 31.34-29.76
<i>Ca</i>	0.86-0.90 0.84-0.80	1.68-1.76 1.64-1.56
<i>Ru</i>	16.83-17.66 16.49-15.66	16.83-17.66 16.49-15.66
<i>Gd</i>	16.83-17.66 16.49-15.66	16.83-17.66 16.49-15.66
<i>Cu</i>	33.66-35.33 33.00-31.33	33.66-35.33 33.00-31.33

Tabla 24a Composición $RuSr_{1.95}Ca_{0.05}GdCu_2O_{8\pm z}$

Elementos	Sr	Ca	Ru	Gd	Cu
Análisis general	27.33	0.17	13.42	23.06	36.01
Zona A	33.48	0.00	17.83	17.85	30.99
Zona B	31.54	0.00	12.95	20.21	35.30

Tabla 24b. Composición $RuSr_{1.9}Ca_{0.1}GdCu_2O_{8\pm z}$

Elementos	Sr	Ca	Ru	Gd	Cu
Análisis general	33.99	1.42	16.47	18.49	29.49
Zona C	34.16	1.34	15.86	17.58	31.06
Zona D	27.60	1.12	13.42	21.06	36.78

Los porcentajes atómicos de los elementos fueron calculados tomando en cuenta que el error del análisis de EDX del equipo es entre 1 a 6 % [87]. Comparando los resultados experimentales con los esperados, se observa que son diferentes (excepto para el análisis general de la composición $x = 0.1$). Para poder comparar bien los resultados del análisis por EDX y los porcentajes esperados de todos los elementos, es necesario realizar el análisis puntual en varias zonas y no nada más en 2 y al final sacar el promedio de los porcentajes atómicos de los elementos y compararlos con los esperados.

Se utilizó la técnica de MET para obtener información sobre la estructura cristalina del sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8\pm z}$, en donde $0.0 < x < 0.1$. La Fig. III 40 muestra el patrón de difracción electrónica para la composición $RuSr_{1.9}Ca_{0.1}GdCu_2O_{8\pm z}$ sinterizado en aire a 1010 °C. Se calcularon los parámetros de red a y c a partir de la relación $\lambda L/R_i = d_{hkl}$ [87], en donde λ es longitud de onda del haz incidente lo cual se relaciona directamente con el voltaje aplicado durante la observación, en este caso = 0.4 Å, L es la longitud de la cámara del microscopio = 100 cm. R_i es la distancia entre cada uno de los puntos o máximos de reflexión en cada una de las tres direcciones. d_{hkl} es la distancia interplanar, la cual se relaciona con los índices de Miller mediante la fórmula $d_{hkl} = 1/[(h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{1/2}$ para una celda tetragonal.

A partir del patrón de difracción electrónica mostrado en la Fig. III 40, se calcularon los valores de $\lambda L/R_i$ los cuales fueron comparados con d_{hkl} . Se encontró que $a = 3.81$ Å y $c = 11.43$ Å. Por lo tanto el valor del parámetro de la red a obtenido por las técnicas de DRX ($a = 3.83$ Å y $c = 11.53$ Å) y por MET es muy similar, mientras que, para c es diferente. Esta pequeña diferencia es debido a que el análisis por MET se realizó para un solo

monocristal, mientras que los valores de los parámetros de la red obtenidos por DRX es un promedio de todos los cristales.



Fig. III 40. Patrón de difracción electrónica para $RuSr_{1.9}Ca_{0.1}GdCu_2O_{8\pm z}$

Las mediciones eléctricas indican que las muestras oxigenadas durante 12 h a $T = 960\text{ }^\circ\text{C}$ del sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8\pm z}$ con $x = 0.05$ y 0.1 son semiconductoras y que la resistividad disminuyen con el contenido del Ca (Fig. III 41).

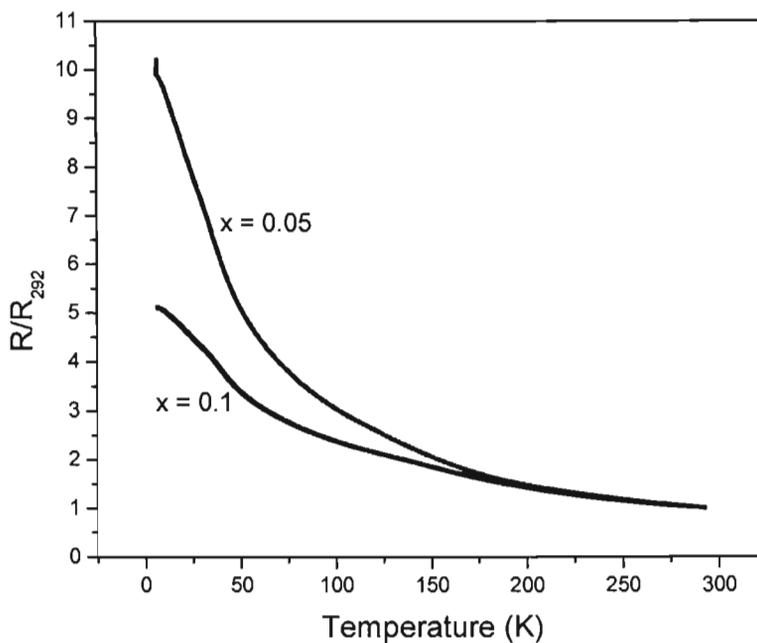


Fig. III 41. R/R_{292} vs. T para el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$

Es Posible que cuando se substituyen los átomos de Ca en los sitios del Sr , se obtiene una mayor movilidad de los portadores de carga. Para confirmar esta suposición se realizó el análisis de Rietveld por medio del programa Full Prof [91] usando el modelo reportado en la literatura [92]. Los átomos $O(1)$, con los cuales se forman las pirámides CuO_5 (Fig. II. 2)

son más cercanos a los átomos de *Sr* y por lo tanto son los afectados por la sustitución del *Ca* [91]. Los resultados del refinamiento de Rietveld muestran que las longitudes de enlace *Cu-O* (1) en el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ son 1.9609, 1.9451 y 1.9211 Å respectivamente para $x = 0.0, 0.05$ y 0.1 . Se concluye que la longitud de enlace *Cu-O*(1) y la resistividad en el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ disminuyen con los valores de x son similares.

En la Fig. III 42, se muestran los resultados del análisis de Rietveld para la composición $Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu_2O_{8\pm z}$.

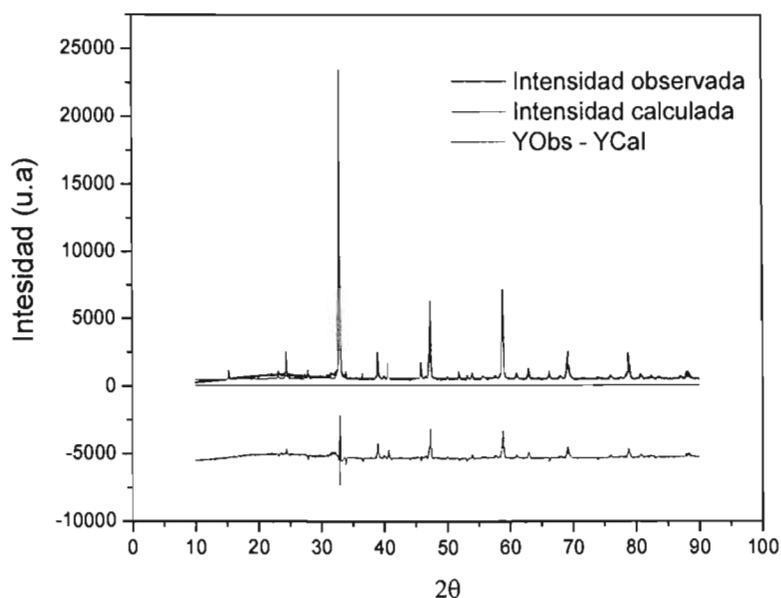


Fig. III 42. Patrón de difracción calculado, experimental y la diferencia entre ambos para la composición $Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu_2O_{8\pm z}$

En la Fig. III 43 se muestran las gráficas de la resistividad vs. T de las muestras con $x = 0.05, 0.1$ y 0.2 . En esta figura se observa que con 41 h de calentamiento en atmósfera de oxígeno, las gráficas de la resistividad muestran una transición de fase electrónica en el intervalo 29-36 K que puede ser adjudicada a una transición metal-aislante, dicha transición podría indicar la posible existencia de una fase SC tipo minoritaria solamente en la forma en la que se abate la resistencia vs. T . Sin embargo la imposibilidad de conseguir, por un lado, oxigenar por más tiempo las muestras, y por otro lado la heterogeneidad en la composición química de las fases, nos llevan a pensar en la existencia probable de una fase SC del tipo minoritaria que sea susceptible de mostrar SC filamentaria en las pastillas que fueron sujeto de medición. Se nota también que la dependencia de la caída en la resistencia como función a) de la homogeneidad de la muestra y b) de los tiempos de oxigenación (mientras más se oxigena, el valor de resistencia observado en la pseudo transición SC es menor, ver Fig. III 41 y III 43). Se puede señalar también que este sistema como en el caso del dopante es el oxígeno.

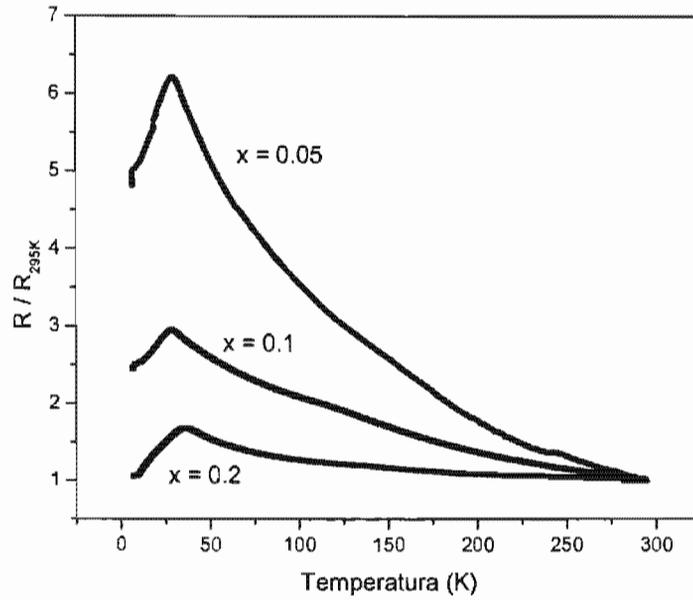


Fig. III 43. R/R_{295} vs. T para las muestras del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8+z}$ con 41 h/ O_2

En el sistema $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_{8+z}$ se observó lo siguiente:

1. Por medio de reacción en estado sólido a presión ambiente, se obtuvo una solución sólida hasta $x = 0.1$.
2. La estructura cristalina es tetragonal, e isoestructural al compuesto $Ru-1212$.
3. Los parámetros de la celda disminuyen con el contenido del Ca .
4. Las muestras presentan una transición metal-aislante, la resistividad disminuye con el contenido del Ca y también con el tiempo de oxigenación.

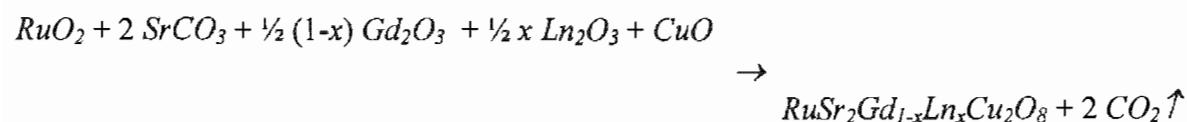
III. 5. Sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, donde $0 < x < 0.9$, para $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu .

El interés de estudiar el sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$ es investigar el comportamiento eléctrico y magnético al sustituir el ión de Gd por otro ión de la tierra rara con radio iónico menor a presión ambiente. R. Ruiz-Bustos y su colaboradores [33] quienes son los únicos que lograron sustituir completamente ($x = 1$) en los sitios de Gd los átomos de Tb, Dy, Y, Ho y Er por medio del método de alta presión ($P = 20 - 60$ Kbar, $T = 800 - 1200$ °C).

El objetivo principal en este trabajo es obtener una solución sólida por reacción en estado sólido a presión atmosférica con temperaturas menores a las que ya reportadas ($T = 1200$ °C). A continuación se muestran las condiciones de síntesis para obtener una sola fase, se presentan las propiedades estructurales y eléctricas de las muestras del sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, donde $0 < x < 0.9$, para $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu .

III. 5.1. Reacción en estado sólido a presión atmosférica.

A partir de la mezcla en proporciones estequiométricas de los reactivos $RuO_2, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Lu_2O_3, CuO$ y $SrCO_3$, se sintetizaron las muestras policristalinas del sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, para $x = 0.9$ con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica explicado en la sección II. 1.1. La reacción correspondiente es la siguiente:



Las condiciones de reacción en atmósfera de aire se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. Intervalos de temperatura y tiempo de reacción en atmósfera de aire para el sistema $RuSr_2Gd_{0.3}Ln_{0.7}Cu_2O_{8\pm z}$.

<i>Ln</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
Intervalo de temperatura (°C)	850-1060	850 - 1030	850 - 1060	850 - 1060	850 - 1060
Tiempo total de reacción (h)	2 - 41	2 - 48	2 - 17	2 - 17	2 - 17

Con el fin de obtener un mayor rendimiento de reacción, se molió la mezcla en polvo fino para todas las composiciones después de cada tratamiento térmico. En la tabla 26, se muestran los resultados obtenidos después de los tratamientos anteriormente mencionados.

Tabla 26. Resultados de los tratamientos térmicos en atmósfera de aire.

<i>Ln</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
Resultados	<i>Ru-1:2:1:2</i>	<i>Ru-1:2:1:2</i>	<i>Ru-1:2:1:2</i>	<i>Ru-1:2:1:2</i>	<i>Ru-1:2:1:2</i>

Para $x = 0.9$, se observó una mezcla de fases para todas las composiciones.

Las muestras resultantes en polvo fino del sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_{8\pm z}$, con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu , fueron comprimidas en forma de pastillas para que los granos tengan mayor contacto como se menciona en la sección II. 1.1.2, después se sinterizaron a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 d en aire y con enfriamiento lento.

Al final, se calentaron las pastillas durante 6 h a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de oxígeno para $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu .

III.5.1.1. Caracterización y discusión de resultados.

Para identificar las fases que se presentan en el material, se realizaron estudios de DRX por el método de polvos, después de cada tratamiento térmico para seguir la evolución de cada etapa de reacción hasta la obtención de la fase de interés. Se observó que, a partir de los difractogramas del sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu la obtención de una solución sólida hasta $x = 0.7$ (Fig. III 44).

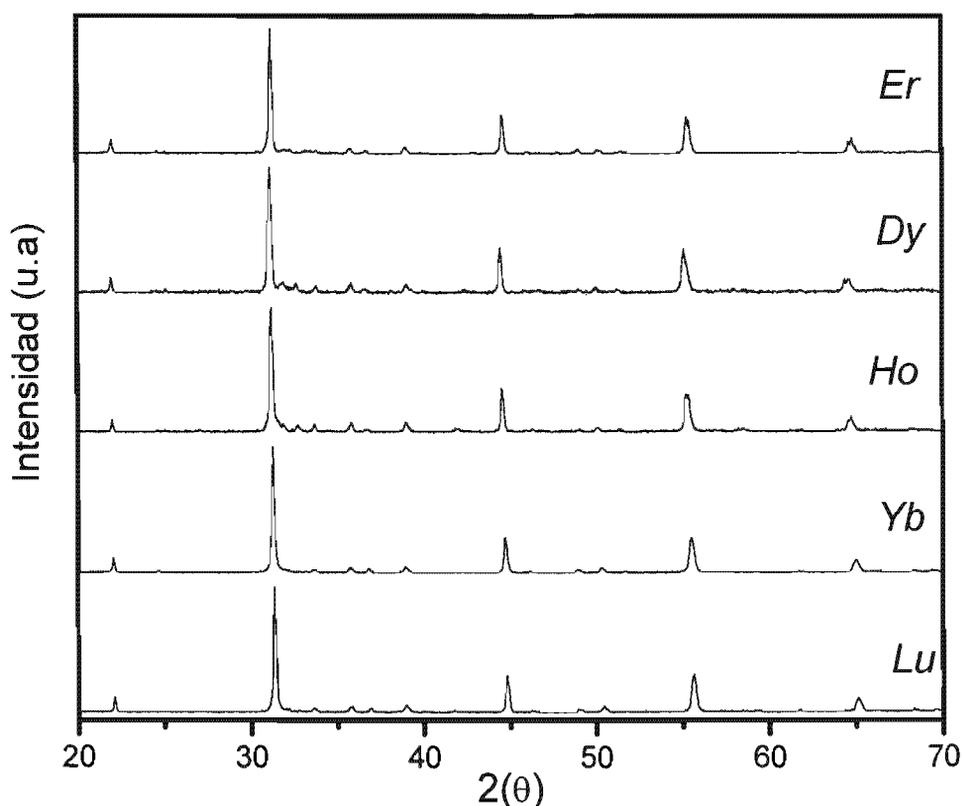


Fig. III 44. Difractograma de rayos-X para el sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_8$

Los difractogramas de DRX indican que todas las muestras del sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$, con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu muestran una fase para $0.0 < x < 0.7$ con estructura tetragonal ($P4/mmm$) [94]. Se calculó el volumen de la celda unitaria para todas las composiciones en aire a partir de los índices de Miller (200) y (005) indexados en la Fig. III 43 para mostrar el efecto de la sustitución del ión Gd por los iones de la tierra rara. Se muestra en la Fig. III 45 la variación del volumen de la celda unitaria con el radio iónico de la tierra rara. A partir de esta figura, se observa que el volumen de la celda decrece cuando se sustituye el ión Gd por otro ión de la tierra rara con radio iónico más

pequeño, excepto cuando $Ln = Yb$. Posiblemente este incremento se debe a que el ión Yb se presente con una carga $2+$ el cual su radio iónico es más grande que Yb^{3+} ($IR^{VIII}Yb^{2+} = 1.14 \text{ \AA}$ y $IR^{VIII}Yb^{3+} = 0.985 \text{ \AA}$). Cabe señalar que se observo este mismo comportamiento en la literatura [33].

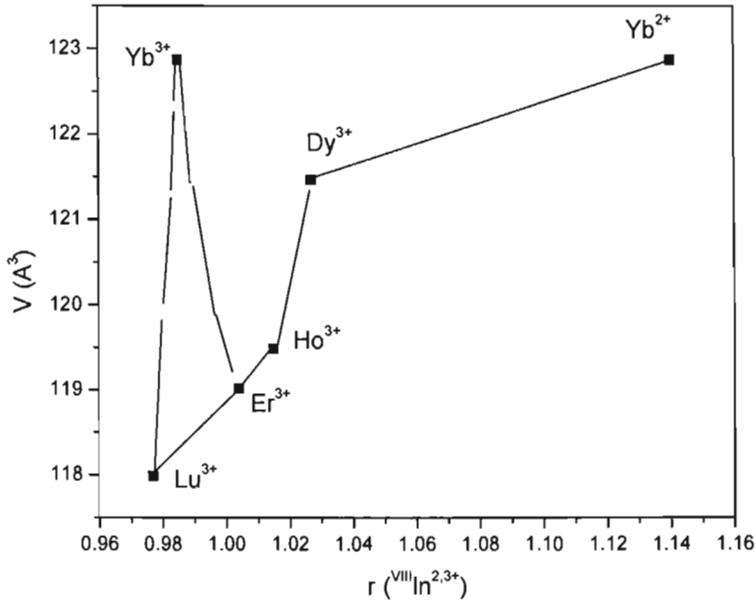


Fig. III 45. $V = f(r^{VIII}Ln^{2+,3+})$ para el sistema $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_{8\pm z}$

Se observó que cuando el radio iónico de la tierra rara es más pequeño, es más fácil obtener la fase $Ru-1212$ [80], se obtuvo el mismo resultado en el trabajo reportado por R. Ruiz-Bustos y su colaboradores [33].

Se estudió la topografía de las muestras sinterizadas en aire a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 d en forma de pastillas mediante la técnica de MEB. Las condiciones experimentales con las cuales fue realizado el análisis son explicadas en la sección II.2.3.2. Las Fig. III 46, III 47, III 48, III 49 y III 50, muestran respectivamente las micrografías de la muestras en forma de pastillas, sinterizadas en aire del sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_{8\pm z}$, con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu

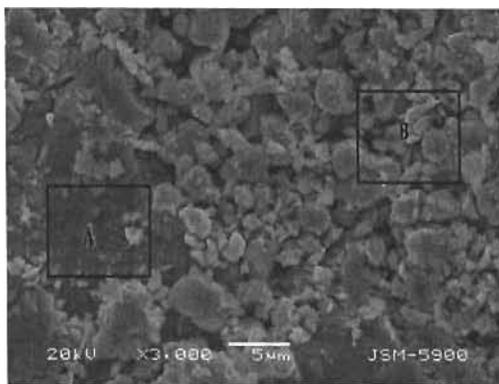


Fig. III 46. MEB para $RuSr_2(Gd_{0.3}Dy_{0.7})Cu_2O_{8\pm z}$

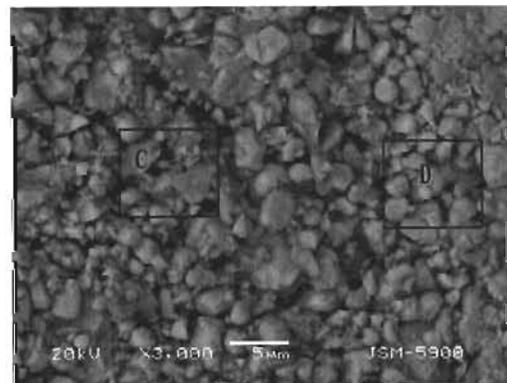


Fig. III 47. MEB para $RuSr_2(Gd_{0.3}Ho_{0.7})Cu_2O_{8\pm z}$

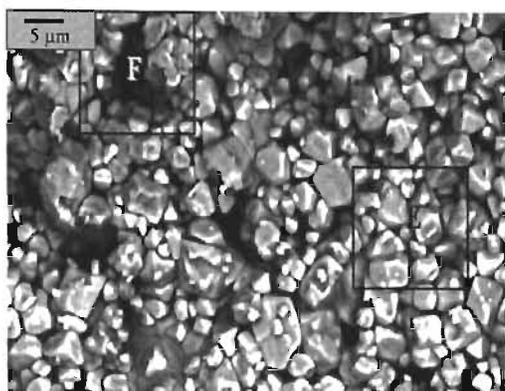


Fig. III 48. MEB para $RuSr_2(Gd_{0.3}Er_{0.7})Cu_2O_{8+z}$

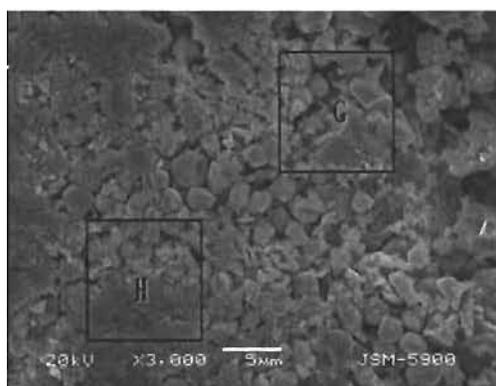


Fig. III 49. MEB para $RuSr_2(Gd_{0.3}Yb_{0.7})Cu_2O_{8+z}$

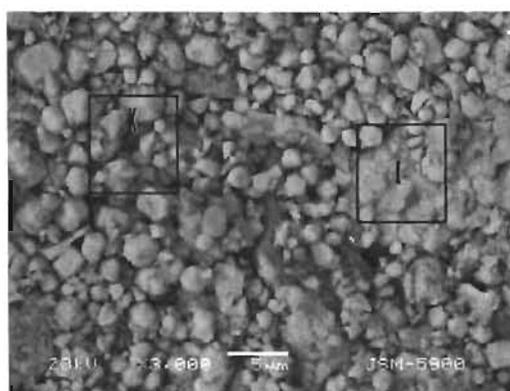


Fig. III 50. MEB para $RuSr_2(Gd_{0.3}Lu_{0.7})Cu_2O_{8+z}$

A partir de las micrografías del MEB, se puede sacar las siguientes informaciones:

1. Los granos de las partículas tiene diferentes tamaños (ver tabla 27).
2. Se observan zonas con diferentes tonos, que corresponden a diferente composición. Probablemente para obtener una mejor homogeneidad, se tiene que aumentar el tiempo de sintetización de las muestras.

Se muestra en la tabla 27, los intervalos de tamaño de grano, que se obtuvieron a partir de las micrografías de las muestras del sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_8$ con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu ilustradas en las Fig. III 47, III 48 y III 49, III 50 y III 51.

Tabla 27. Intervalo del tamaño de grano, obtenido a partir de las micrografías del MEB

Ln	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
Intervalo del tamaño de grano (μm)	1 - 6	1 - 4	1 - 9	1 - 4	1 - 5

Probablemente la diferencia entre el tamaño de grano de los compuestos mencionados en la tabla 27 composiciones puede estar relacionada con la forma en la que se molió cada muestra.

Se realizó el análisis de DEX para todas las muestras sinterizadas en aire con el fin de corroborar con los resultados obtenidos por la técnica de DRX. Los porcentajes atómicos teóricos del sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_8$ con $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ y Lu se muestran en la tabla 28. Por medio del análisis de DEX se obtuvieron los porcentajes atómicos en toda la superficie de la pastilla y también en las zonas marcadas en la Fig. III 46, III 47, III 48, III 49 y III 50. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 29a, 29b, 29c, 29d y 29e.

Tabla 28: Porcentajes atómicos calculados y esperados del sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_8$

<i>Elementos</i>	% atómico Calculado	% atómico esperado
<i>Ru</i>	16.66	16.83-17.66 16.49-15.66
<i>Gd</i>	5	5.05-5.3 4.95-4.70
<i>Cu</i>	33.33	33.66-35.33 33.00-31.33
<i>Sr</i>	33.33	33.66-35.33 33.00-31.33
<i>Ln</i>	11.66	11.78-12.36 11.54-10.96

Tabla 29a: composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Dy_{0.7})Cu_2O_8$ Tabla 29b Composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Ho_{0.7})Cu_2O_8$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>Sr</i>	<i>Dy</i>
<i>Análisis general</i>	14.41	5.85	33.01	33.35	13.39
<i>Zona A</i>	14.92	5.55	29.70	36.58	13.25
<i>Zona B</i>	25.55	6.20	3.19	46.79	18.25

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>Sr</i>	<i>Ho</i>
<i>Análisis general</i>	14.83	6.35	30.7	33.55	14.58
<i>Zona C</i>	14.28	6.16	29.75	34.71	15.10
<i>Zona D</i>	25.38	5.72	2.26	47.44	19.20

Tabla 29c. Composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Er_{0.7})Cu_2O_8$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>Sr</i>	<i>Er</i>
<i>Análisis general</i>	14.21	6.25	31.35	32.23	15.96
<i>Zona E</i>	12.37	6.36	35.08	32.87	13.32
<i>Zona F</i>	25.51	4.25	3.82	48.75	17.68

Tabla 29d. Composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Yb_{0.7})Cu_2O_8$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>Sr</i>	<i>Yb</i>
<i>Análisis general</i>	15.31	6.10	30.93	34.00	13.66
<i>Zona G</i>	16.11	7.18	25.11	36.85	14.75
<i>Zona H</i>	25.25	5.77	3.14	48.14	5.77

Tabla 29e. Composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Lu_{0.7})Cu_2O_8$

<i>Elementos</i>	<i>Ru</i>	<i>Gd</i>	<i>Cu</i>	<i>Sr</i>	<i>Lu</i>
<i>Análisis general</i>	14.21	6.25	31.35	32.23	15.96
<i>Zona I</i>	12.37	6.36	35.08	32.87	13.32
<i>Zona K</i>	25.77	5.38	3.67	47.23	17.95

Se calcularon los porcentajes atómicos esperados de los elementos considerando que el error del análisis de EDX del equipo es entre 1-6 % [87]. A partir de los resultados obtenidos, se observa que los porcentajes atómicos experimentales y esperados son diferentes, lo que corresponde a otras impurezas que no se detectaron por DRX, se debe barrer muchas zonas y realizar el análisis de EDX en cada zona y al final sacar el porcentaje atómico promedio de cada elemento.

Para comprobar la estructura tetragonal de las muestras, se realizó el análisis por medio de MET. En la Fig. III 51 se ilustra el patrón de difracción de electrones para un monocristal de la composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Yb_{0.7})Cu_2O_8$



Fig. III 51. Patrón de difracción de la $RuSr_2(Gd_{0.3}Yb_{0.7})Cu_2O_8$

Los parámetros de red obtenidos a partir del patrón de difracción electrónico son los siguientes: $a = b = 3.82 \text{ \AA}$ y $c = 11.44 \text{ \AA}$

Los resultados de las mediciones eléctricas de las muestras oxigenadas durante 6 h a $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en las Fig. III 52, III 53, III 54, III 55 y III 56.

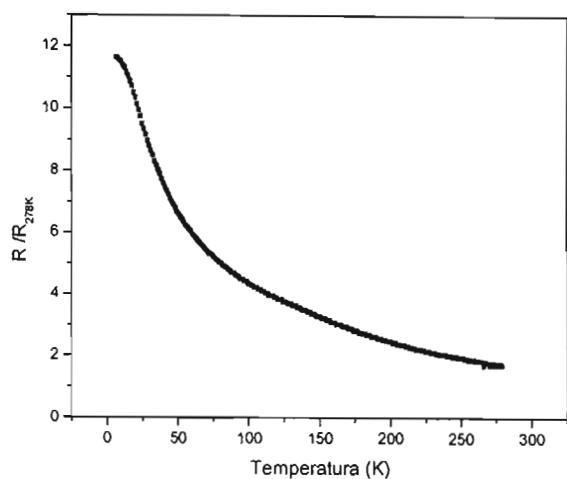


Fig. III 52. R vs T para $RuSr_2(Gd_{0.3}Dy_{0.7})Cu_2O_8$

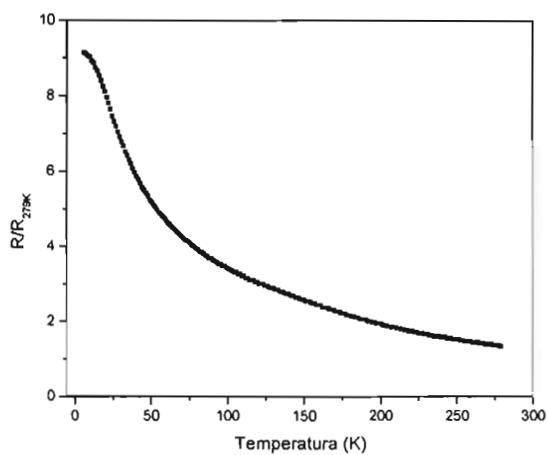


Fig. III 53. R vs T para $RuSr_2(Gd_{0.3}Ho_{0.7})Cu_2O_8$

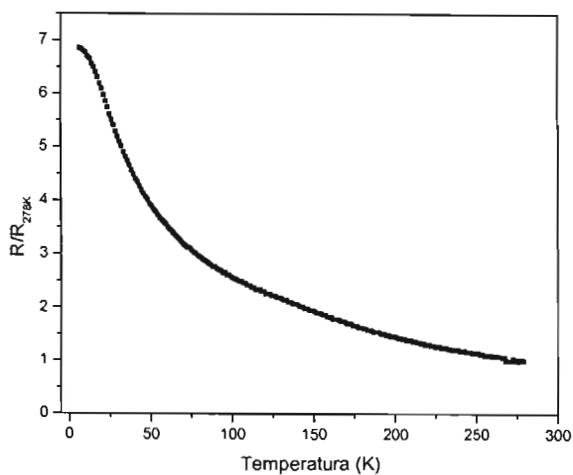


Fig. III 54. R vs T para $RuSr_2(Gd_{0.3}Er_{0.7})Cu_2O_8$

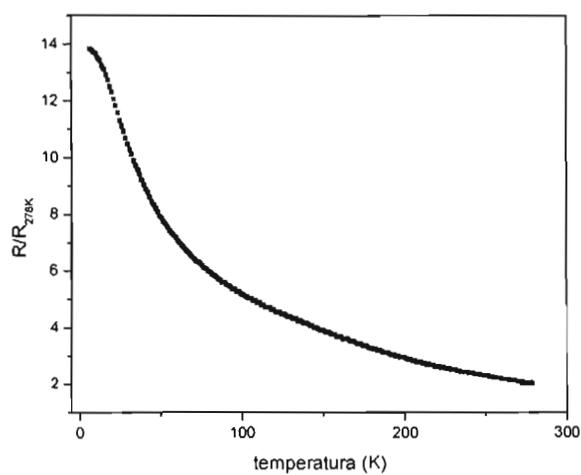


Fig. III 55. R vs T para $RuSr_2(Gd_{0.3}Yb_{0.7})Cu_2O_8$

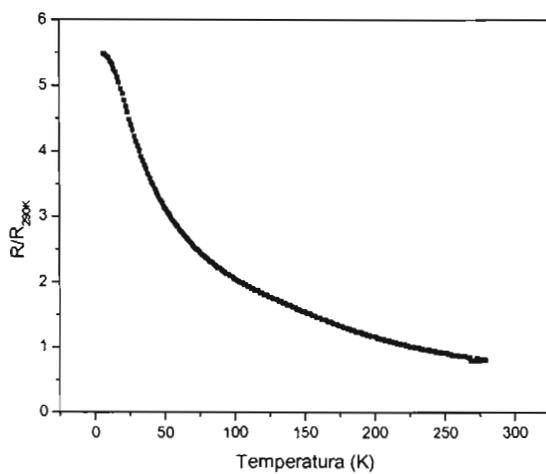


Fig. III 56. R vs T para $RuSr_2(Gd_{0.3}Lu_{0.7})Cu_2O_8$

Las mediciones eléctricas indican que las muestras presentan un comportamiento aislante. Es posible que la imposibilidad de conseguir, por un lado, a oxigenar por más tiempo las muestras, y por otro lado la heterogeneidad en la composición química de las fases como se mostró en los resultados de la MEB y en los análisis de EDX la ausencia de la fase SC. En la Fig. III 57 se presenta la gráfica $R(T) = R(0)\exp^{-E_a/k_B T}$ para el sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_8$. A partir de figura se obtiene la energía de activación para cada composición.

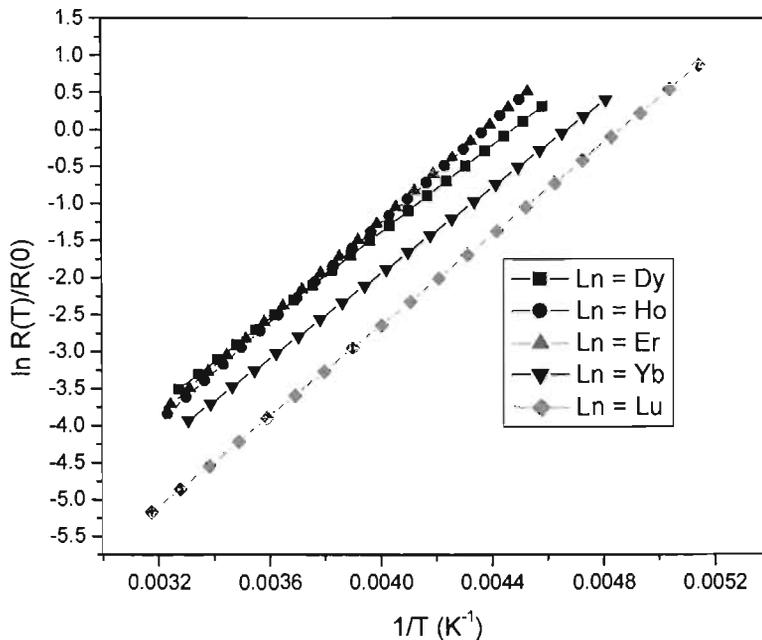


Fig. III 57. $\ln R(T)/R(0) = -E_a/k_B T$ para el sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_8$

En la Fig. III 58 y III 59, se muestra la variación de la energía de activación en función del inverso de la temperatura.

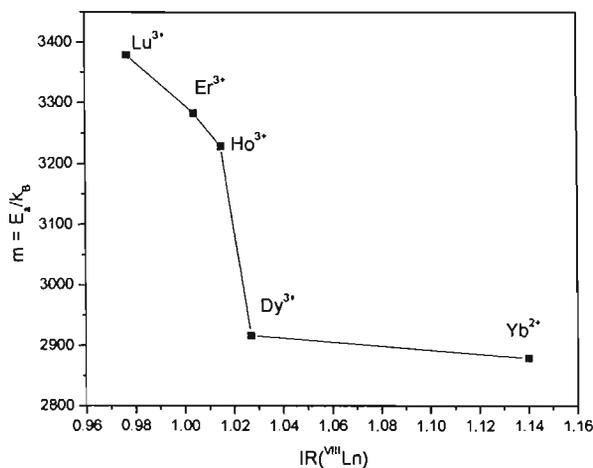


Fig. III 58. $E_a/k_B T$ vs. $IR(VIII)Ln^{2+,3+}$

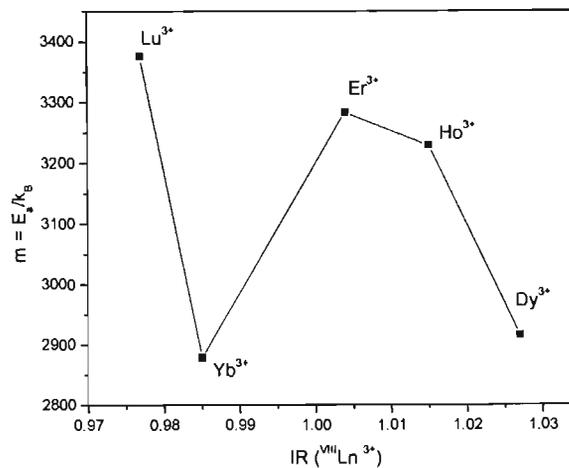


Fig. III 58. $E_a/k_B T$ vs. $IR(VIII)Ln^{3+}$

En estas gráficas se observa que la energía de activación crece con el radio iónico de la tierra rara. Es muy probable que el Yb se presente con una carga 2+ que con 3+.

En el sistema $RuSr_2(Gd_{0.3}Ln_{0.7})Cu_2O_8$ se observó lo siguiente:

- 1- Por medio de reacción en estado sólido, se obtuvo una solución sólida hasta $x = 0.7$.
- 2- La estructura cristalina para todas las composiciones es tetragonal e isostructural a la composición $Ru-1212$.
- 3- Los parámetros de la celda disminuyen cuando se substituye el Gd por los átomos de la tierra rara con radio iónico más pequeño.
- 4- En la composición $RuSr_2(Gd_{0.3}Yb_{0.7})Cu_2O_8$, el Yb es divalente como se muestran en las gráficas de la variación del volumen de la celda y la energía de activación con el radio iónico de la tierra rara.
- 5- Las mediciones eléctricas indican que las muestras presentan un comportamiento aislante.

Capítulo IV

Conclusiones generales

En este trabajo se pudo sintetizar la fase $Ru-1:2:1:2$ por tres técnicas, a) reacción en estado sólido a presión ambiente, b) fusión y c) sol-gel por polimerización de la acrilamida. Se notó la formación de la impureza ferromagnética $SrRuO_3$ la cual pudo ser minimizada calentando la muestra en atmósfera reductora como el argón. Se observó que el método de fusión es el más rápido para la síntesis de la fase $Ru-1:2:1:2$. La estructura cristalina de la fase $Ru-1212$ es tetragonal con el parámetro de la celda $c \sim 3a$. Se observaron tres efectos al calentar las muestras en atmósfera de oxígeno, a) el incremento de los parámetros a y c de la celda que permanece tetragonal, b) disminución general de la resistividad de las muestras, y c) mejora la homogeneidad química y de fases. En el caso del transporte eléctrico, este efecto se manifestó como una disminución en la dispersión en la transición de fase electrónica con los tiempos de oxigenación.

En las mediciones eléctricas, la resistividad de la muestra no cae a cero, sin embargo, se observó una marcada transición en el intervalo 34 - 57 K que puede ser relacionada con una transición aislante-metal; por la forma en la que se abate la resistencia, en las gráficas de R vs. T , dicha transición podría indicar la posible existencia de una fase SC del tipo minoritaria.

En las mediciones magnéticas (ac y dc), se observó que las muestras de $Ru-1:2:1:2$ exhiben una transición ferromagnética con $T^{Curie} \sim 133$ K, dicha transición es sensible a la sustitución de Cu en los sitios de Ru y no muestra cambios con la sustitución de Sr por Ca dentro de su limitado intervalo de solubilidad.

En el sistema $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$, se obtuvo un límite de solubilidad hasta $x = 0.4$ por reacción en estado sólido a presión atmosférica. En las composiciones con $x = 0.1, 0.2$ y 0.4 , la estructura cristalina es isoestructural al compuesto $Ru-1:2:1:2$. Los parámetros de la red a y c disminuyen con el contenido del Cu (x), mostrando un efecto estérico más que un posible efecto electrónico (Jahn-Teller). En las mediciones eléctricas se observó una marcada transición que puede ser asociada a una transición tipo metal-aislante; la temperatura de esta transición incrementa con el contenido del Cu (x), con un comportamiento que puede ser relacionado con el incremento en la concentración de los portadores de carga (huecos electrónicos).

La oxigenación de las muestras tiene como efectos: a) en la estructura cristalina del sistema, aumentan los parámetros de la celda sin ningún cambio en la simetría de la misma; b) disminuye la resistividad de las muestras y c) se mejora la homogeneidad de las muestras con el tiempo de oxigenación.

La sustitución del ión Sr^{2+} por el ión Ca^{2+} en el sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ presenta efectos en las propiedades estructurales y físicas; se obtuvo un límite de solubilidad hasta $x = 0.1$ por reacción en estado sólido a presión atmosférica; se observó también que la estructura cristalina es isoestructural con el compuesto $Ru-1:2:1:2$ y que los parámetros de la celda disminuyen con el contenido del Ca . La resistividad de las muestras también disminuye con el contenido del Ca (x). Esta última observación, pensamos, está relacionada

con un efecto de aproximación de los planos conductores $[CuO_2]$ con aquéllos bloques donde se generan los portadores de carga.

En las mediciones de la resistividad vs. T para las muestras oxigenadas del sistema $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8\pm z}$ no se observó una caída de la resistividad hasta cero, sin embargo el comportamiento es análogo al observado para $Ru-1:2:1:2$ y para $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8\pm z}$, con la posible presencia de una fase superconductora minoritaria.

En la sustitución del *Gd* por los elementos de la tierra rara (*Dy*, *Ho*, *Er*, *Yb* y *Lu*) en el sistema Ru-1212, observó un límite de solubilidad hasta $x = 0.7$ en soluciones sólidas obtenidas por reacción en estado sólido a presión atmosférica. La estructura cristalina del sistema $RuSr_2Gd_{1-x}Ln_xCu_2O_8$ es isoestructural con el compuesto $Ru-1:2:1:2$ y en ésta el volumen de la celda disminuye con el con el radio iónico de la tierra rara, excepto para el *Yb*, para el que pensamos que un estado de oxidación II es más manifiesto que III. Por otro lado, los valores de las energías de activación del proceso de conducción eléctrica muestran una tendencia a disminuir con el radio iónico del ion *Ln*; esta última tendencia también soporta un estado de oxidación II para *Yb*.

Finalmente, debemos señalar que, independientemente de la composición química de los sistemas preparados, sus particularidades estructurales y el modo de preparación, un elemento que es esencial en las propiedades eléctricas y magnéticas es el contenido de oxígeno de las muestras. El oxígeno actúa como el dopante del sistema y, por los reportes de la literatura y nuestro trabajo, sabemos la importancia de este en las propiedades magnéticas y de transporte de los cupra-rutenatos. Como función de éste la muestra es aislante, metálica y, pensamos, superconductora. Solo en esta condición se manifiesta el complejo fenómeno de la coexistencia de las fases ferromagnética y superconductora.

Capítulo V

Bibliografía

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Phys. B* 64 (1986) 189.
- [2] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Haung, Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett* 58 (1987) 405
- [3] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, K. Ibe, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 93 (1988) 231.
- [4] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 937–940.
- [5] E. V. Antipov, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. J. Capponi, P. Bordet, J. L. Tholence, S. N. Putilin, M. Marezio, *Physica C* 215 (1993) 1.
- [6] C. W. Chu, Y. Y. Xue, Y. S. Wang, A. K. Heilman, B. Lorenz, R. L. Meng, J. Cmaidalka, L. M. Dezaneti, *Journal of superconductivity* 13 (2000) 679.
- [7] V. L. Ginzburg, *JETP* 31 (1956) 202.
- [8] *Superconductivity in ternary compounds*, edited by M. B. Maple and O. Fisher (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol.II.
- [9] H. Eisake, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. K. Mizuhashi, J. O. Lee, S. Uchida, *Phys. Rev B* 50 (1994) 647.
- [10] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett* 77 (1996) 2774.
- [11] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* 372 (1994) 532.
- [12] G. Gao, S. McCall, J. E. Crow, *Phys. Rev. B* 55 (1997) R672.
- [13] I. Felner, U. Asaf, *Physica C* 292 (1997) 97-103.
- [14] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C* 254 (1995) 151-158.
- [15] T. Kaibin, Q. Yitai, Z. Y, Y. Li, C. Zuyao, Z. Yuheng, *Physica C* 259 (1996) 168-172.
- [16] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Phys. Rev B* (1997) R3374.
- [17] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brucher, R. K. Kremer., D. R. Noakes., C. E. Stronach., E. J. Ansaldo., *Phys. Rev B* 59 (1999) 14099.

- [18] V. L. Ginsburg, *Sov. Phys. JETP* 4 (1957) 153.
- [19] J. E. McCrone, J. R. Cooper, J. L. Tallon, *J. Low. Temp. Phys* 117 (1999) 1199.
- [20] J. L. Tallon, C. Bernhard, J. W. Loram, *J. Low. Temp. Phys* 117 (1999) 823.
- [21] J. L. Tallon, C. Bernhard, M. Bowden, P. Gilberd, T. Soto, D. Pringle, *IEEE* 9 (1999) 1696.
- [22] W. E. Pickett, R. Weht, A. B. Shick, *Phys. Rev. Lett* 83 (1999) 3713.
- [23] B. Dabrowski, K. Rogacki, J. W. Koenitzer, K. R. Poeppelmeier, J. D. Jorgensen, *Physica C* 277 (1997) 24.
- [24] P. W. Klamut, B. Dabrowski, M. Maxwell, J. Mais, O. Chmaissem, R. Kruk, R. Kmiec, C. W. Kimball, *Physica C* 341-348 (2000) 455-456.
- [25] K. B. Tang, Q. Yitai, Z. Yadun, Y. Li, C. Zuyao, Z. Yuheng, *Physica C* 259 (1996) 168-172.
- [26] K. Otzchi, T. Mizukami, T. Hinouchi, J. Shimoyama, K. Kisshio, *J. Low. Temp. Phys* 177 (1999) 855.
- [27] A. C. McLaughlin, J. P. Attfield, *Phys. Rev B* 60 (1999) 14605.
- [28] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, H. Shaked, P. Dollar, J. L. Tallon, *Phys. Rev B* 61 (2000) 6401.
- [29] M. Hrovat, A. Bencan, J. Holc, Z. Samardzija, D. Mihailovic, *J. Materials Sciences Lett* 19 (2000) 1423.
- [30] R. L. Meng, B. Lorenz, Y. S. Wang, J. Cmaidalka, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Physica C* 353 (2001) 195.
- [31] P. W. Klamut, B. dabrowski, J. Mais, M. Maxwell, *Physica C* 350 (2001) 24-28
- [32] P. W. Klamut, B. Dabrowski, S. Kolesnik, M. Maxwell, J. Mais, *Physical Rev. B* 63 (2001) 224512.
- [33] R. Ruiz-Bustos, J. M. Gallardo, R. Sáez-Puche, E. Morán, M. Á. Alario-Franco, *Physica C* 382 (2002) 395-400.
- [34] P. Mandal, A. Hassen, J. Hemberger, A. Krimmel, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 144506.
- [35] J. Janaki, T. G. Kumary, R. Nagarajan, T. A. Mary, M. C. Valsakumar, V. S. Sastry, Y. Hariharan, T. S. Radhakishnan, *Materials. Chem and Phys* 75 (2002) 110-116.

- [36] A. Vecchione, M. Gombos, S. Pace, C. Tedesco, D. Zola, *Physica C* 372-376 (2002) 1229-1231.
- [37] A. Vecchione, M. Gombos, S. Pace, L. Marchese, G. Gerrato, C. Tedesco, P. W. Stephens, C. Noce, *Eur. Phys. J. B* 26 (2002) 51-55.
- [38] V. P. S. Awana, E. T. Muromachi, *Physica C* 390 (2003) 101-106.
- [39] M. Matvejeff, V. P. S. Awana, L. J. Jang, R. S. Liu, H. Yamauchi, M. Karppinen, *Physica C* 392-296 (2003) 87-92.
- [40] G. M. Kuz'micheva, A. S. Andreenko, E. P. Khlybov, I. E. Kostyleva, Yu. V. Esaulova, *Physica C* 383 (2003) 315-322.
- [41] V. P. S. Awana, E. T. Muromachi, M. Karppinen, H. Yamauchi, *Physica C* 390 (2003) 233-239.
- [42] A. T. Matveev, A. Kulakov, A. Maljuk, C. T. Lin, H. U. Habermeier, *Physica C* 400 (2003) 53-58.
- [43] A. Hassen, P. Mandal, J. Hemberger, A. Krimmel, P. Choudhury, B. Ghosh, A. Loidl, *Physica C* 398 (2003) 123-130.
- [44] A. Hassen, J. Hemberger, A. Loidl, A. Krimmel, *Physica C* 400 (2003) 71-80.
- [45] A. Vecchione, M. Gombos, C. Tedesco, D. Sist., S. Uthayakumar, S. Pace, *Physica C* 388-389 (2003) 391-392.
- [46] C. A. Cardoso, F. M. Araujo- Moreira, V. P. S. Awana, H. Kishan, E. T. Muromachi, O. F. de Lima, *Physica C* 405 (2004) 212-218.
- [47] A. T. Matveev, E. Sader, V. Duppel, A. Kulakov, A. Maljuk, C. T. Lin, H. U. Habermeier, *Physica C* 403 (2004) 231-239.
- [48] C. Tedesco, H. O. Pastore, A. Frache, M. Gombos, A. Immirzi, A. Vecchione, L. Marchese, *Physica C* (2004) article in press.
- [49] M. S. Torikachvili, I. Bossi, J. R. O'Brien, F. C. Fonseca, R. Muchillo, R. F. Jardim, *Physica C* 408-410 (2004) 195-196.
- [50] T. P. Papageorgiou, T. Herrmannsdorfer, R. Dinnebier, T. Mai, T. Ernst, M. Wunschel, H. F. Braun, *Physica* 377 (2002) 383.
- [51] C. Shaou, H. F. Braun, T. P. Papageorgiou, *Journal of Alloys and Compounds* 351 (2003) 7-13.
- [52] A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys* 34 (1995) L1121-L1122.

- [53] K. B. Tang, Y. T. Qian, L. Yang, Y. D. Zhao, Y. H. Zhang, *Physica C* 282-287 (1997) 947-948.
- [54] I. Felner, U. Asaf, S. Reich, Y. Tsabba, *Physica C* 311 (1999) 163-171.
- [55] D. J. Pringle, J. L. Tallon, B. G. Walker, H. J. Trodhal, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R11679.
- [56] B. Lorenz, R. L. Meng, J. Cmaidalka, Y. S. Wang, J. Lenzi, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Physica C* 363 (2001) 251.
- [57] C. Artini, M. M. Carnasciali, G. A. Costa, M. Ferretti, M. R. Cimberle, M. Tutti, R. Masini, *Physica C* 377 (2002) 431-436.
- [58] C. Artina, M. M. Carnasciali, G. A. Costa, M. Ferretti, M. R. Cimberle, R. Masini, *Internacional Journal of Modern Physics B* 17 (2003) 855-860.
- [59] R. W. Henn, H. Friedrich, V. P. S. Awana, E. Gmelin, *Physica C* 341-348 (2000) 457.
- [60] I. Matsubara, N. Kida, R. Funahashi, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 5645.
- [61] M. Li, M. Yu, Z. Wang, H. Yang, Y. Hu, Z. Chen, Z. Li, L. Cao, *Physica C* 382 (2002) 233-236.
- [62] J. E. McCrone, J. R. Copper, J. L. Tallon, *J. Low. Temp. Phys* 117 (1999) 1199.
- [63] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, C. Bernhard, *Phys. Rev. B* 61 (2000) R6471.
- [64] C. Bernhard, J. L. Tallon, E. Brucher, R. K. Kremer, *Phys. Rev. B* 61 (2000) R14960.
- [65] D. Z. Wang, H. I. Ha, J. I. Oh, J. Moser, J. G. Wen, M. J. Naughton, Z. F. Ren, *Physica C* 384 (2003) 137.
- [66] Z. Hu, H. V. Lips, M. S. Golden, J. Fink, G. Kaindl, F.M. F. De Groot, S. Ebbingaus. A. Reller, *Phys. Rev B* 61 (2000) 5262.
- [67] M. R. Cimberle, M. Cuoco, C. Noce, A. Vecchione, M. Gombos, C. Artina, S. Pace, *Intern. J. Mod. Phys. B* 17 (2003) 603-607.
- [68] A. Vecchione, D. Zola, C. Noce, G. Carapella, M. Gombos. G. Costabile. S. Pace, *Intern. J. Mod. Phys. B* 17 (2003) 910-915.
- [69] A. C. McLaughlin, Y. Janowitz, J. A. McAllister, J. P. Attfield, *J. Mater. Chem* 11 (2001) 173.
- [70] J. T. Rijssenbeek, N. Mansourian-Hadavi, S. Malo, D. Ko, C. Washburn, A. Maignan, D. Pelloquin, T. O. Mason, K. R. Poppelmeier, *Physica C* 341-348 (2000) 481.

- [71] S. Malo, D. Ko, J. T. Rijssenbeek, A. Maignan, D. Pelloquin, V. P. Dravid, K. R. Poppelmeier, J. Inorg. Mater 2 (2000) 601.
- [72] P. W. Klamut, B. dabrowski, S. M. Mini, M. Maxwell, J. Mais, I. Felner, U. Asaf, F. Ritter, A. Shengelaya, R. Khasanov, I. M. Savic, H. Keller, A. Wisniewski, R. Puzniak, I. F. M. Fita, C. Sulkowski, M. Matusiak, Physica C 387 (2003) 33-39.
- [73] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, J. Luo, G. B. Song, F. S. Liu, X. M. Feng, G. H. Rao, Journal of Applied Physics 95 (2004) 1942.
- [74] F. Bobba, F. Giubileo, M. Gombos, C. Noce, A. Vecchione, A. M. Cucolo, D. Roditchev, R. Lamy, W. Sacks, J. Klein, Internacional Journal of Modern Physics 17 (2003) 608-613.
- [75] A. Vecchione, M. Gombos, C. Tudesco, A. Immirzi, L. Marchise, A. Frache, C. Noce, S. Pace, Intern. J. Mod. Phys. B 17 (2003) 899-904.
- [76] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, J. Luo, G. B. Song, F. S. Liu, J. Luo, G. H. Rao, Physica C 403 (2004) 177-182.
- [77] N. D. Zhigaldo, P. Odier, J. Ch. Marty, P. Bordet, A. Sulpice, Physica C 387 (2003) 347-358.
- [78] Y. Furukawa, S. Takada, A. Yamanaka, K. Kumagai, Physica C 341-348 (2000) 453-454.
- [79] K. Kumagai, S. Takada, Y. Furukawa, Phys Rev B 63 (2001) 180509.
- [80] B. Lorenz, R. L. Menge, Y. Y. Xue, C. W. Chu, Physica C 383 (2003) 337-342.
- [81] H. Sakai, N. Osawa, K. Yoshimura, M. Fang, K. Kosuge, Physica C 378-381 (2002) 399-403.
- [82] C. S. Knee, B. D. Rainford, M. T. Weller, J. Mat. Com. Chem, 10 (2000) 2555 – 2447.
- [83] J. W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrico, C. Bernhard, J. L. Tallon, Phys. Rev. B 61 (2000) R14964.
- [84] I. Zivkovic, Y. Hirai, B. H. Frazer, M. Prester, D. Drobac, D. Ariosa, H. Berger, D. Pavuna, G. Margaritondo, I. Felner, M. Onellion, Phy. Rev. B 55 (2002) 144420.
- [85] C. A. Cardoso, F. M. Araujo- Moreira, V. P. S. Awana, E. Takayama- Muromachi, O. F. de Lima, H. yamauchi, M. Karppinen, Phys. Rev. B 67 (2003) 020407.
- [86] A. West. *“Solid State Chemistry and its applications”* Chapitre 10. Ed. John Wiley and Sons U. K.1984.
- [87] D. R. Beaman, J. A. Isasi, Special Technical Publication. American Society for Testing and Materials, Electron Beam Microanalysis 506 (1972) p 23-24.

- [88] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [89] A. Butera, A. Fainstein, E. Winkler, J. Tallo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 054442.
- [90] A. Fainstein, E. Winkler, A. Bautera, J. Tallo, *Phys. Rev B* 60 (2001) 597.
- [91] E. Chavira, M. Abatal, C. Filippini, J. L. Tholence, V. García-Vázquez, J. C. Pérez, A. Sulpice, H. Noël, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 848 (2005) FF6.22- 27.
- [92] M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini, V. García-Vázquez, J. C. Pérez, H. Noël, *Solid State Communications* (Article in process).
- [93] http://www.llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_links.htm.
- [94] G. M. Kuz'micheva, V. V. Luparev, E. P. Khlybov, I. E. Kostyleva, A. S. Andreenko, K. N. Gavrilov, *Physica C* 350 (2001) 105-114.
- [95] M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini V. García-Vázquez, J. C. Pérez, J. L. Tholence, H. Noël, *Physica C* (en preso).
- [96] M. Abatal, E. Chavira, J. Tlamani-Amador, V. García- Vázques, *Physica C* 408 -410 (2004), 185-186.

Apendice A

Phase classification

Quality C (calculated)
 Name
 Formula $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$
 Pearson symbol tP14
 Corundum factor 7.51

Bibliographic data**Publication**

Reference , Calculated from ICSD using POWD-12++ 282, 947 (1997)

Crystal structure**Published crystallographic data**

Space group P4/mmm (123) - tetragonal
 Cell parameters $a=3.842 \text{ \AA}$ $c=11.577 \text{ \AA}$
 Cell volume 170.89 \AA^3
 Z 1

Diffraction data**Published diffraction lines**

d [Å]	Int.	hkl	Remark
11.577	78	0 0 1	
5.7885	63	0 0 2	
3.842	12	1 0 0	
3.64644	124	1 0 1	
3.20107	20	1 0 2	
2.89425	15	0 0 4	
2.72269	999	1 0 3	
2.7167	988	1 1 0	
2.64486	5	1 1 1	
2.45932	5	1 1 2	
2.31171	84	1 0 4	
2.22144	58	1 1 3	
1.98079	47	1 0 5	Doubly Indexed line.
1.98079	47	1 1 4	Doubly Indexed line.
1.9295	81	0 0 6	
1.921	263	2 0 0	
1.89509	4	2 0 1	
1.82322	9	2 0 2	
1.76221	13	1 1 5	
1.72427	1	1 0 6	
1.71819	4	2 0 3	Doubly Indexed line.
1.71819	4	2 1 0	Doubly Indexed line.
1.69958	21	2 1 1	
1.65386	12	0 0 7	
1.64716	7	2 1 2	
1.60053	11	2 0 4	
1.57311	114	1 1 6	
1.56964	311	2 1 3	
1.51909	24	1 0 7	
1.47842	36	2 0 5	Doubly Indexed line.
1.47842	36	2 1 4	Doubly Indexed line.
1.44712	3	0 0 8	
1.41267	20	1 1 7	
1.37979	7	2 1 5	
1.36135	70	2 0 6	
1.35835	89	2 2 0	
1.35425	38	1 0 8	

1.32243	3	2 2 2	
1.28633	1	0 0 9	
1.28318	1	2 1 6	
1.28067	1	2 2 3	Doubly indexed line.
1.28067	1	3 0 0	Doubly indexed line.
1.27722	2	1 1 8	
1.2729	4	3 0 1	
1.25335	13	2 0 7	
1.25043	8	3 0 2	
1.22966	5	2 2 4	
1.21978	18	1 0 9	
1.21495	78	3 0 3	Doubly indexed line.
1.21495	78	3 1 0	Doubly indexed line.
1.19155	19	2 1 7	
1.18904	11	3 1 2	
1.17162	10	2 2 5	Doubly indexed line.
1.17162	10	3 0 4	Doubly indexed line.
1.1626	1	1 1 9	
1.15887	7	3 1 3	
1.1577	5	0 0 10	
1.15586	8	2 0 8	
1.12025	9	3 0 5	Doubly indexed line.
1.12025	9	3 1 4	Doubly indexed line.
1.11072	28	2 2 6	
1.10847	21	1 0 10	
1.10685	13	2 1 8	

Experimental

Physical Properties

Calc. density 6.69 g/cm³

Remarks

Remarks

ICSD collection code

085244

Temperature factor

ITF

Remark from ICSD/CSD

REM RVP.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Phase classification

Quality C (calculated)
 Name
 Formula $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$
 Pearson symbol tI34
 Corundum factor 8.78

Bibliographic data**Publication**

Reference , Calculated from ICSD using POWD-12++ 259, 168 (1997)

Crystal structure**Published crystallographic data**

Space group I4/mmm (139) - tetragonal
 Cell parameters $a=3.847 \text{ \AA}$ $c=28.649 \text{ \AA}$
 Cell volume 423.99 \AA^3
 Z 2

Diffraction data**Published diffraction lines**

d [Å]	Int.	hkl	Remark
14.3245	131	0 0 2	
7.16225	17	0 0 4	
4.77483	13	0 0 6	
3.81278	2	1 0 1	
3.56834	179	1 0 3	
3.1939	22	1 0 5	
2.8649	33	0 0 10	
2.80308	999	1 0 7	
2.72024	405	1 1 0	
2.67248	7	1 1 2	
2.543	2	1 1 4	
2.45249	8	1 0 9	
2.38742	4	0 0 12	
2.36358	2	1 1 6	
2.16616	58	1 1 8	
2.04636	101	0 0 14	
1.97266	96	1 1 10	
1.9235	262	2 0 0	
1.91223	30	1 0 13	
1.90639	17	2 0 2	
1.85767	2	2 0 4	
1.79436	3	1 1 12	
1.79056	2	0 0 16	
1.78417	2	2 0 6	
1.71734	1	2 1 1	
1.7107	6	1 0 15	
1.69317	36	2 0 8	Doubly indexed line.
1.69317	36	2 1 3	Doubly indexed line.
1.64776	6	2 1 5	
1.6353	125	1 1 14	
1.59695	25	2 0 10	
1.59161	21	0 0 18	
1.586	295	2 1 7	
1.54362	48	1 0 17	
1.51352	3	2 1 9	
1.49784	2	2 0 12	
1.43551	6	2 1 11	

1.43245	9	0 0 20	
1.40154	93	2 0 14	
1.37374	11	1 1 18	
1.36012	66	2 2 0	
1.35612	41	2 1 13	
1.33624	1	2 2 4	
1.3106	1	2 0 16	
1.30809	1	2 2 6	
1.30223	1	0 0 22	
1.28578	28	1 0 21	
1.27829	5	2 1 15	
1.27093	7	2 2 8	Doubly indexed line.
1.27093	7	3 0 3	Doubly indexed line.
1.26746	7	1 1 20	
1.25138	1	3 0 5	
1.22868	11	2 2 10	
1.22625	16	2 0 18	
1.22368	58	3 0 7	
1.21653	52	3 1 0	
1.20389	38	2 1 17	
1.19371	5	0 0 24	
1.18504	1	1 0 23	
1.18179	1	2 2 12	
1.17887	1	3 1 6	
1.17457	3	1 1 22	
1.15188	9	3 1 8	
1.14887	14	2 0 20	
1.13274	39	2 2 14	
1.11976	23	3 1 10	
1.10835	2	3 0 13	
1.10188	1	0 0 26	
1.09827	11	1 0 25	
1.09309	14	1 1 24	

Experimental

Physical Properties

Calc. density 6.795 g/cm³

Remarks

Remarks

ICSD collection code

083066

Temperature factor

ITF

Remark from ICSD/CSD

REM RVP.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Apendice B



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Physica C xxx (2005) xxx–xxx

PHYSICA C

www.elsevier.com/locate/physc

2 The effect of annealing time in oxygen flux on the electric
 3 properties of the $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system
 4 with $0.0 < x < 2.0$, prepared at ambient pressure

5 M. Abatal ^a, E. Chavira ^{a,*}, C. Filippini ^b, V. García-Vázquez ^c,
 6 J.C. Pérez ^c, J.L. Tholence ^b, H. Noël ^d

7 ^a IIM-UNAM, AP 70-360, 04510 México D.F., Mexico

8 ^b LEPES-CNRS, 25 Ave. des Martyrs, BP 166, 38048 Grenoble, France

9 ^c IF-LRT, BUAP, AP J-48, 72570 Puebla, Pue., Mexico

10 ^d LCSIM, Ave. Général Leclerc, 35042 Renne, France

Received 9 September 2004; received in revised form 14 April 2005; accepted 20 April 2005

13 Abstract

14 A solid-state reaction method for synthesis of $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system within the composition range of
 15 $0.0 < x < 2.0$, at ambient pressure and within the range of 960–1070 °C is reported. The temperature interval for the
 16 preparation of the solid solution is determined by differential thermal analysis (DTA) in air. A solid solution is shown
 17 to exist up to $x = 0.1$, with a crystalline structure that is isomorphous to $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) compound observed
 18 by X-ray powder diffraction (XRD). The studies by the scanning electron microscopy (SEM) technique gives a particle
 19 size around 1–6 μm . The results of transmission electron microscopy (TEM) studies confirm the tetragonal unit cell of
 20 $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system. The temperature dependence of the electrical resistivity of the samples annealed in
 21 oxygen flux for 12 and 41 h, respectively at $T = 960$ °C shows a semiconductor behavior.

22 © 2005 Published by Elsevier B.V.

23 **Keywords:** Synthesis; XRD; SEM; TEM; Electric resistivity

24

1. Introduction

25

The copper–ruthenium oxides $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ 26
 and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ with $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ 27
 and Gd were synthesized for the first time by Bau- 28
 ernfeind et al. [1,2]. Most recent experimental and 29

* Corresponding author. Tel: +52 55 56 22 46 29; fax: +52 55
 56 16 12 51.

E-mail address: chavira@servidor.unam.mx (E. Chavira).

30 theoretical investigations have focused on studying
31 the coexistence of ferromagnetism and supercon-
32 ductivity in these systems. The Ru-1212 layered
33 cuprate exhibits a unit cell very similar to the
34 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ system; the Ru ions replace the Cu
35 ions in the chain-sites, thus giving alternatively
36 CuO_2 bilayers and RuO_2 monolayers [3]. In gen-
37 eral, the results of different substitutions on the
38 physical properties in the ruthenocuprate have
39 been reported in the literature [4–10]. The
40 $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ system, with Ln = Sm, Eu and
41 Gd shows that the ferromagnetic order appears
42 at a rather higher Curie temperature between 120
43 and 150 K, whereas superconductivity occurs at a
44 significantly lower temperatures, $T_c = 10\text{--}40$ K. A
45 similar phenomenon was also observed in the
46 $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ compound [4]. The
47 physical properties of ruthenocuprate materials
48 are strongly dependent on the preparation condi-
49 tions [5]. The La ion substitution on the Sr ion site
50 and Ta, Nb, Ti ions in the Ru ion site leads to the
51 suppression of superconductivity in the Ru-1212
52 compound [11,12]. Yang et al. [10] have
53 reported an increase in superconducting transition
54 temperature by substitution of Ba for Sr in
55 $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system, with $0 \leq x \leq 0.1$,
56 synthesized by solid-state reaction at ambient pres-
57 sure. The substitution of Sr^{2+} by Ba^{2+} ions did not
58 change the ferromagnetic transition temperature
59 ($T_M = 136$ K) as found using AC and DC mag-
60 netic measurements. In this paper the synthesis
61 of the $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system with
62 $0.0 < x < 2.0$, by solid-state reaction at ambient
63 pressure is reported using temperatures as high
64 as 1070°C . The results of XRD, SEM, TEM ana-
65 lysis and the measurements of their electric and
66 magnetic properties are also exhibited.

67 2. Experimental

68 2.1. Synthesis

69 The $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system with $x =$
70 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 and 2.0 was synthesized by
71 the solid-state reaction technique at ambient pres-
72 sure. The starting materials were: RuO_2 anhydrous
73 (99.9% STREM), Gd_2O_3 (99.99%, STREM), CuO

(99.99%, ALDRICH), SrCO_3 (99.5%, CERAC) 74
and CaCO_3 (99.99%, BAKER). Prior to weighing, 75
 SrCO_3 and CaCO_3 were preheated for 10–20 min 76
at 120°C dehydration. RuO_2 was weighed in an 77
argon flowing glove bag to avoid the decomposi- 78
tion of this reagent. A stoichiometric mixture of 79
these compounds was ground in an agate mortar 80
in air. The reactions were carried out in an electric 81
furnace ($\pm 4^\circ\text{C}$) between 960 and 1070°C , in air, 82
for 17–94 h in platinum crucibles with intermedi- 83
ate grindings. The resulting powders with 84
 $0.0 < x < 0.2$ were pressed into pellets and an- 85
nealed at a rate of $50^\circ\text{C min}^{-1}$ in a flow of oxygen 86
at 960°C for 12 and 41 h, then slowly cooled to 87
room temperature with a ramp of $30^\circ\text{C min}^{-1}$. 88

2.2. Characterization 89

In order to determine the temperature interval 90
in which the reaction should be carried out, 91
DTA experiments were performed using Modu- 92
lated DSC 9210, TA instruments. The polycrystal- 93
line samples were placed in platinum crucibles and 94
heated from ambient temperature up to 1200°C 95
with heating rates of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in air. 96

XRD patterns were obtained on a SIEMENS 97
D5000 diffractometer using $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation. Dif- 98
fraction patterns were collected at room tempera- 99
ture over the 2θ range $10\text{--}80^\circ$ with a step size of 100
 0.02° and time per step of 10 s. The cell parameters 101
 a and c are calculated considering, respectively, the 102
reflections (200) and (005). Refinement of crystal 103
structures was carried out using the Rietveld meth- 104
od with the FullProf program [13]. The first step 105
involved the refinement of the scale factor, the 106
"zero" of the counter, background parameters, 107
cell parameters and profile parameters. In the sec- 108
ond step were refined the position parameters, the 109
site occupancies p and the isotropic thermal 110
parameters B (\AA^2). 111

SEM and electron dispersive X-ray (EDX) 112
were performed on a Leica-Cambridge Stereoscan 113
400, equipped with an Oxford/Link System elec- 114
tron probe microanalyzer (EPMA). The micro- 115
graphs were taken with 5.00 K.X, voltage of 116
 20 KV, current intensity of 1000 pA and 117
 $WD = 25$ mm. 118

119 The crystal structure of the $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$
 120 system was studied by TEM with a JEM-
 121 1200EXII microscope. The diffraction patterns
 122 were taken with a voltage of 120 KV and a current
 123 intensity of 70–80 μA , the distance of the chamber
 124 being 100 cm.

125 The standard four-probe method with DC resist-
 126 ance measurements was used as a function of tem-
 127 perature. The system is made up in a close-cycle
 128 refrigerator tool with conventional equipment for
 129 low-level electrical measurements. Continuous
 130 monitoring of all electrical parameters during a
 131 measurement cycle allows systematic errors in the
 132 resistance values to be detected in real-time, per-
 133 mitting clean R vs. T profiles to be obtained with
 134 no need of additional mathematical treatment to
 135 the experimental data [14]. The DC magnetic mea-
 136 surements were performed using a superconduct-
 137 ing quantum interference device (SQUID)
 138 Quantum Design MPMS.

139 3. Results and discussion

140 DTA results show several endothermic transi-
 141 tions in the temperature ranges: $T = 655\text{--}738\text{ }^\circ\text{C}$
 142 that corresponds to the oxisals decomposition
 143 and beginning of some reactions, $T = 894\text{--}985\text{ }^\circ\text{C}$
 144 which we attributed to the formation of different
 145 compounds and $T = 1217\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ that was re-
 146 lated to the fusion of the material. When $x = 0.5$
 147 we noted an exothermic transitions around 958--
 148 $995\text{ }^\circ\text{C}$ that it was correlated to creation of some
 149 phases observed by XRD.

150 The XRD patterns of $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$
 151 system, with $x = 0.0, 0.05, 0.1$ and 0.2 , show a sol-
 152 ubility up to $x = 0.1$ (Fig. 1). The sample with
 153 $x = 0.2$ shows reflections of a secondary phase
 154 (identified as $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ and SrRuO_3). For the
 155 sample with $x = 0.5$ the following compounds were
 156 obtained: $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, CaCuO_2 and Ru-1212 (Fig.
 157 2) at $1045\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 17 h. For the sample with
 158 $x = 2.0$ a mixture of CaCu_2O_3 , Gd_3Ru and Ru-
 159 1212 compounds was observed (Fig. 3) at
 160 $1070\text{ }^\circ\text{C}$ in air for 48 h. The XRD diffractograms
 161 were analyzed on the basis of the reported tetrag-
 162 onal unit cell [8,9] with a space group P4/mmm
 163 that was used to index the patterns. In Fig. 4 we

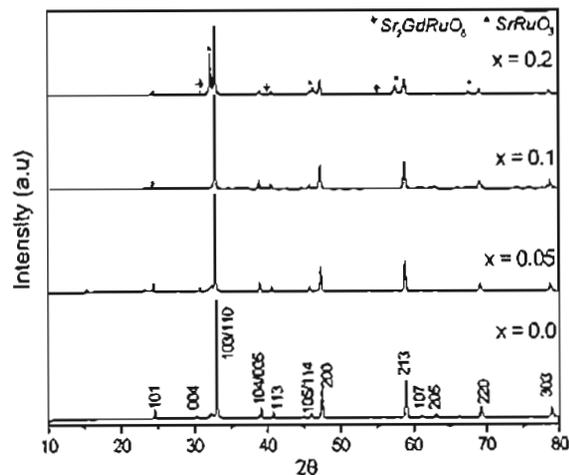


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system.

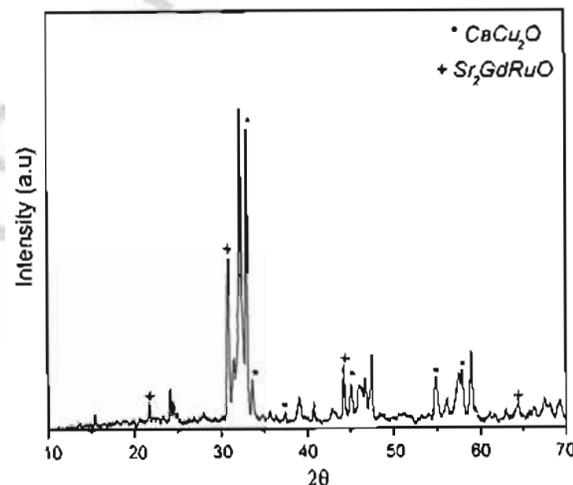


Fig. 2. XRD for $\text{Ru}(\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5})\text{GdCu}_2\text{O}_8$ compound.

164 present the Rietveld results of $\text{Ru}(\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1})\text{Gd-}$
 165 Cu_2O_8 composition.

166 The variation of the lattice parameters a and c
 167 with Ca content (x) of the samples, with the com-
 168 position range of $0.0 < x < 0.2$, annealing in air, is
 169 given in Fig. 5. Both a and c decrease with an
 170 increasing Ca content (x) since the ionic ratio of
 171 Ca^{2+} ion is lower than that of the Sr^{2+} ion (ionic
 172 radii (IR)^{XII} $\text{Ca}^{2+} = 1.34\text{ \AA}$ and $\text{IR}^{\text{XII}} \text{Sr}^{2+} =$
 173 1.44 \AA) [15] and indicate that Ca ions are success-
 174 fully substituted for Sr ions.

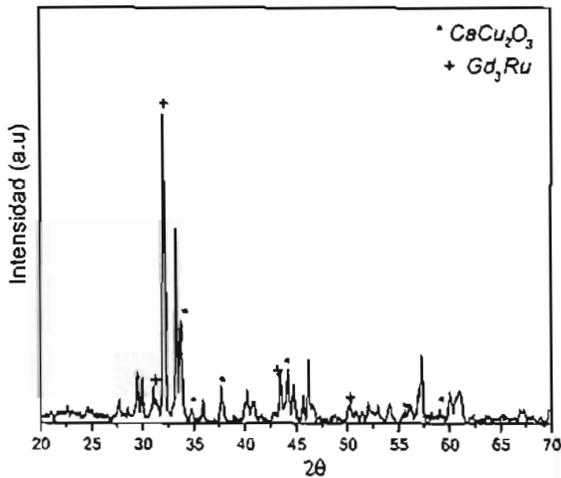


Fig. 3. XRD for RuCa₂GdCu₂O₈ compound.

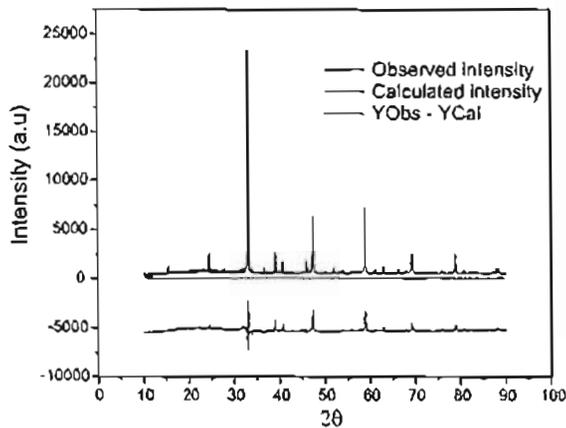


Fig. 4. Observed calculated and difference XRD patterns of Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu₂O₈ composition.

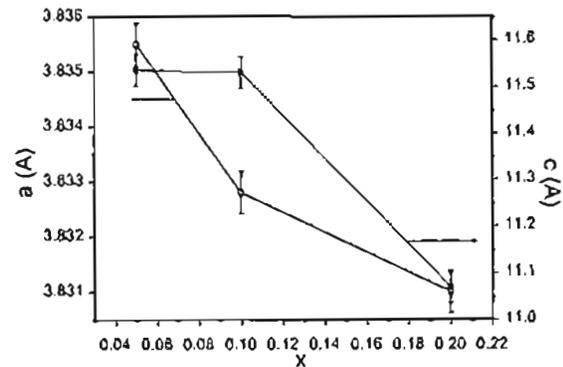


Fig. 5. Variation of lattice parameters *a* and *c* of the Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu₂O₈ system.

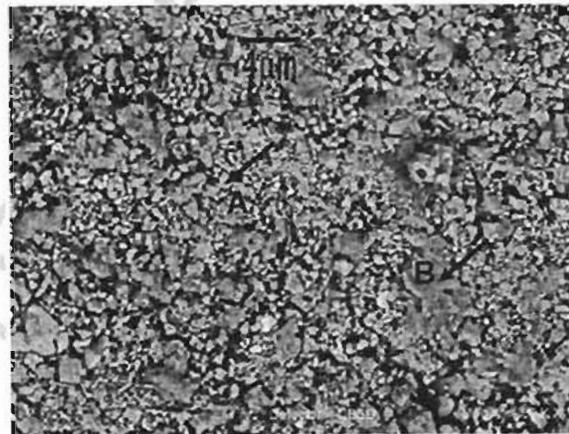


Fig. 6. SEM of Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu₂O₈ composition. The arrows indicate spots for further EDX analysis.

175 Particle size and morphology of the samples
 176 were studied by SEM analyses. In Fig. 6, the
 177 micrograph of Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu₂O₈ compound
 178 is shown. Different grain sizes that vary between 1
 179 and 6 μm can be observed.

180 By EDX, a general and dot analysis, in the
 181 Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu₂O₈ composition, annealing
 182 for 12 h in oxygen flux was carried out. In Fig. 6
 183 the spots labeled A and B, indicate the dot analy-
 184 sis. The results of the chemical compositions are
 185 shown in Table 1. The error range of the analysis
 186 is between 1 and 6 wt% [16]; therefore it can said

Table 1
 EDX analysis of Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu₂O₈ composition

Elements	Ru	Sr	Ca	Gd	Cu
Theoretical percentage	16.66	33.33	1.66	16.66	31.66
General analysis	16.47	33.99	1.42	18.49	29.49
Spot A	15.86	34.16	1.34	17.58	31.06
Spot B	13.42	27.60	1.12	21.08	36.78

that the experimental and theoretical atomic per-
 centages of the elements resemble each other.

The single phase of the Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu₂O₈
 system, with *x* = 0.05 and 0.1 were character-
 ized using the TEM technique. In Fig. 7 we present
 the electron diffraction patterns of Ru(Sr_{1.9-}

187
 188
 189
 190
 191
 192



Fig. 7. TEM of the $\text{Ru}(\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1})\text{GdCu}_2\text{O}_8$ compound.

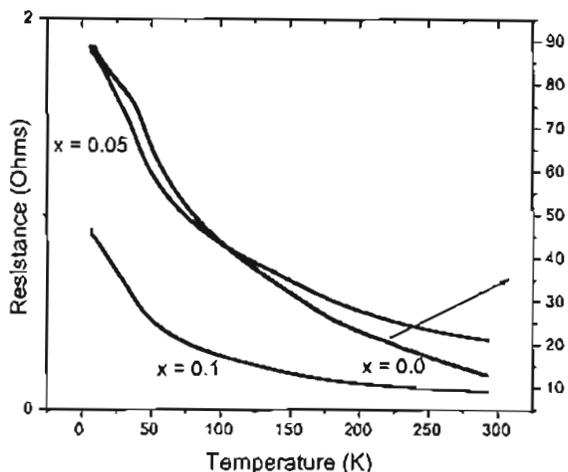


Fig. 8. R vs. T for $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system.

193 $\text{Ca}_{0.1})\text{GdCu}_2\text{O}_8$ compound in which the tetragonal
194 unit cell was tested.

195 The lattice parameters were calculated using the
196 formula $\lambda L/R = d_{hkl}$ [16], where L is the variable
197 distance between the specimen and the analyzing
198 crystal = 100 cm, λ is the wavelength of the incident
199 ray beam = 0.4 Å, R is the distance between
200 the center and the different spots and d_{hkl} is the
201 space between the planes in the atomic lattice.
202 The lattice parameters were $a = 3.81$ Å and
203 $c = 11.43$ Å. Therefore, the value of a is similar
204 to that obtained by XRD method, whereas for c
205 it is different. This small difference is probably
206 due to the TEM pattern which was carried out
207 for a monocrystal, while the parameters cell obtained
208 by XRD technique are the average of all
209 crystals.

210 Fig. 8 shows the temperature dependence of the
211 resistivity on the $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system
212 with $x = 0.0, 0.05$ and 0.1 , annealed in oxygen flux
213 for 12 h at 960 °C. The curves for $x = 0.05$ and 0.1
214 show a semiconducting behavior, the $x = 0.0$ data,
215 however, shows a transition in its curvature
216 around 40 K. For all these curves, no supercon-
217 ductivity could be observed under the sample
218 preparation conditions described above. We note
219 that Ca doping considerably reduces the resis-
220 tance. To explain this phenomenon, substitution
221 of Ca at the Sr site, supposedly changes the elec-
222 tronic structure of Cu–O and Ru–O bond lengths.

223 To verify this probability, a structural refinement
224 by the Rietveld method was carried out using a
225 FullProf program [13] with the starting model pre-
226 viously reported for the Ru-1212 [17]. The O(1)
227 atoms, which are the apical oxygen atoms of the
228 CuO_5 square pyramid, are closed to the Sr site
229 and therefore are most affected by Ca substitution.
230 Rietveld refinement results show that the
231 Cu–O(1) bond lengths in $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$
232 system with $x = 0.00, 0.05$ and 0.10 are 3.8705,
233 2.2275 and 1.9211 Å, respectively. We note that
234 both Cu–O(1) bond lengths and the resistance on
235 the $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system decrease with
236 x values.

237 The samples with $x = 0.0, 0.05, 0.1$ and 0.2 were
238 annealed in oxygen flux at 960 °C for 41 h. Fig. 9
239 shows the results of the temperature dependence
240 of the resistance. We observed that all samples
241 present a semiconducting behavior. We noted that
242 with an additional annealing in oxygen flux (41 h),
243 the resistance values are 5–92 times smaller as
244 compared to the resistances at 291 K obtained
245 for the samples with $x = 0.0, 0.05$ and 0.1 anneal-
246 ing in oxygen flux for 12 h.

247 Various groups synthesized $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$
248 samples whose properties varied from supercon-
249 ducting [8,11,18–28] to semiconducting [29,30]
250 depending on the preparation procedure. In gen-
251 eral, the superconducting Ru-1212 samples were
252 synthesized by the following conditions: in air,

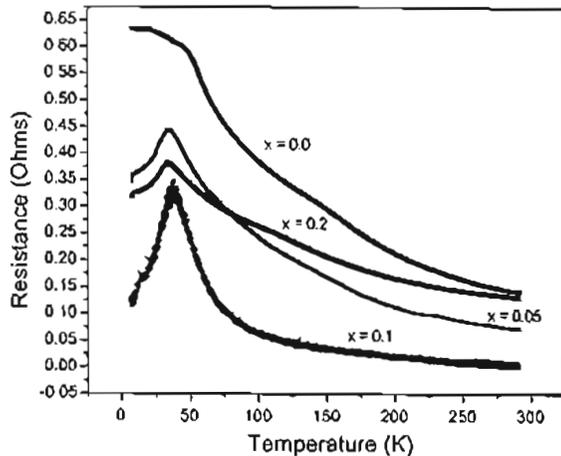


Fig. 9. R vs. T for $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_{8.2}$ system.

253 $T = 600\text{--}1060\text{ }^\circ\text{C}$ for 10–96 h, and in oxygen flux
 254 with $T = 1015\text{--}1085\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h–14 d. It was pro-
 255 posed that the annealing at high temperature with
 256 long-time (14 d) in oxygen flux is essential for
 257 achieving SC. The semiconducting Ru-1212 sam-
 258 ples were obtained at $T = 950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ in air, for
 259 1 d and at $T = 1060\text{ }^\circ\text{C}$ in oxygen flux for 72 h
 260 [29,30].

261 From all these studies [8,11,18–30], we noted
 262 that the temperatures of annealing in oxygen flux
 263 are higher than $960\text{ }^\circ\text{C}$. By TG measurements, we
 264 observed that the sample with $x = 0.0$ loses oxygen
 265 up to $960\text{ }^\circ\text{C}$, to avoid it, all samples were oxygen-
 266 ated at $960\text{ }^\circ\text{C}$. We consider that our route of syn-
 267 thesis did not give superconductive samples
 268 although they are a high-purity phases ($x = 0.0$,
 269 0.05 and 0.1) as shown in Fig. 1.

270 The results of the DC susceptibility magnetic
 271 measurements show that the Sr^{2+} by Ca^{2+} ions
 272 did not change the magnetic properties, and on
 273 the other hand we did not observe any supercon-
 274 ducting phase, that signify a very poor grain-
 275 grain.

276 4. Conclusions

277 By solid-state reaction at ambient pressure a
 278 complete solubility up to $x = 0.1$ was obtained in
 279 the $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$ system. The com-

pounds with $0.0 < x < 0.2$ exhibit semiconductor 280
 behavior. 281

Acknowledgements 282

Financial support for this research was pro- 283
 vided by CONACyT 33630E, 3427 P, E9607 and 284
 P41226F and UNAM DGAPA IN106600 and 285
 IX108104. We thank C. Flores, J. Guzmán and 286
 C. Vázquez for their technical support. 287

References 288

- [1] L. Bauernfeind, W. Widder, H.F. Braun, *Physica C* 254 (1995) 151. 289
- [2] L. Bauernfeind, W. Widder, H.F. Braun, *J. Low Temp. Phys.* 105 (1996) 1605. 290
- [3] F. Bobba, F. Giubileo, M. Gombos, C. Nocco, A. Vecchi- 291
 one, A.M. Cucolo, D. Roditchev, A. Lamy, W. Sacks, *Int. J. Mod. Phys. B* 17 (4–6) (2003) 608. 292
- [4] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Phys. Rev. B* 55 (1997) R3374. 293
- [5] B. Lorenz, R.L. Meng, J. Cmaidalka, Y.S. Wang, J. Lenzi, 294
 Y.Y. Xue, C.W. Chu, *Physica C* 363 (2001) 251. 295
- [6] J.L. Tallon, C. Bernhard, M. Bowden, P. Gilber, T. Stoto, 296
 D. Pringle, *IEEE T. Appl. Supercond.* 9 (1999) 1696. 297
- [7] C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, 298
 A. Golnik, E. Brucher, R.K. Kremer, D.R. Nojics, C.E. 299
 Sronach, E.J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 14099. 300
- [8] A.C. McLaughlin, J.P. Attfield, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 301
 14605. 302
- [9] P.B. Klamut, Dabrowski, S.M. Mini, M. Maxwell, S. 303
 Kolesnik, J. Mais, A. Shengelaya, R. Khasanov, I. Savic, 304
 H. Keller, *Physica C* 350 (2001) 24. 305
- [10] L.T. Yang, J.K. Liang, Q.L. Liu, J. Luo, G.B. Song, F.S. 306
 Liu, X.M. Feng, G.H. Rao, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 4. 307
- [11] P. Mandal, A. Hassen, J. Hemberger, A. Krimmel, A. 308
 Loidl, *Phys. Rev. B* 65, 14506. 309
- [12] A. Hassen, J. Hemberger, A. Loidl, A. Krimmel, *Physica C* 310
 400 (2003) 70. 311
- [13] Available from: <http://www.llb.cca.fr/fullweb/fp2k/fp2k_links.htm>. 312
- [14] V. G-Vázquez, N. Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, B. 313
 Cumplido-Espindola, R. Martínez-Hernández, M.A. 314
 Abarca-Ramirez, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 3332. 315
- [15] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751. 316
- [16] D.R. Beaman, J.A. Isasi, Special Technical Publication 317
 American Society for Testing and Materials 506 (1972) 23. 318
- [17] G.M. Kužničeva, V.V. Luparev, B.P. Khlybov, I.E. 319
 Kostyleva, A.S. Andreenko, K.N. Gavrilov, *Physica C* 350 320
 (2001) 105. 321
- [18] A. Fainstein, E. Wiakler, A. Butera, J. Tallon, *Phys. Rev. B* 60 (1999) R12596. 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328

- 329 [19] J.E. McCrone, J.R. Copper, J.L. Tallon, J. Low Temp. Phys. 117 (1999) 1199. 343
- 330 344
- 331 [20] J.L. Tallon, J.W. Loram, G.V.M. Williams, C. Bernhard, Phys. Rev. B 61 (2000) 6471. 345
- 332 346
- 333 [21] C. Bernhard, J.L. Tallon, E. Brähler, R.K. Kremer, Phys. Rev. B 61 (2000) R14960. 347
- 334 348
- 335 [22] D.Z. Wang, H.I. Ha, J.I. Oh, J. Moser, J.G. Wen, M.J. Naughton, Z.F. Ren, Physica C 384 (2003) 137. 349
- 336 350
- 337 [23] T.P. Papageorgiou, T. Herrmannsdörfer, R. Dinnebier, T. Mai, T. Ernst, M. Wunschel, H.F. Braun, Physica C 377 (2002) 383. 351
- 338 352
- 339 353
- 340 [24] C. Artini, M.M. Carnasciali, G.A. Costa, M. Ferretti, M.R. Cimberle, M. Putti, R. Masini, Physica C 377 (2002) 431. 354
- 341 355
- 342
- [25] R.S. Liu, L.Y. Jang, H.H. Hung, J.L. Tallon, Phys. Rev. B 63 (2001) 212507. 343
- [26] A.M. Salch, M.M. Abu-Samrah, A.A. Leghrouz, Physica C 384 (2003) 383. 345
- [27] H.F. Braun, T.P. Papageorgiou, T. Herrmannsdörfer, L. Baurneind, O. Korf, Physica C 387 (2003) 26. 347
- [28] B. Lorenz, R.L. Meng, Y.Y. Xue, C.W. Chu, Physica C 383 (2003) 337. 349
- [29] J. Felner, U. Asaf, S. Reich, Y. Tsabba, Physica C 311 (1999) 163. 351
- [30] M. Li, M. Yu, Z. Wang, H. Yang, Y. Hu, Z. Chen, Z. Li, L. Cao, Physica C 382 (2002) 233. 353

UNCORRECTED PROOF

Substitution effects on the ruthenium, strontium and gadolinium sites in the $RuSr_2GdCu_2O_8$ compound.

E. Chavira^{1*}, M. Abatal¹, C. Filippini², J. L. Tholence², V. García-Vázquez³, J. C. Pérez³, A. Sulpice⁴ and Henri Noël⁵.

¹IIM-UNAM, AP 70-360, 04510 MEXICO,

²LEPES-CNRS, 25, Av. Des Martyrs B. P. 166 38042 Grenoble, FRANCE,

³IF-LRT, BUAP, AP J-48,72570 Puebla, MEXICO,

⁴CRTBT-CNRS, 25, Av. Des Martyrs B. P. 166 38042 Grenoble, FRANCE,

⁵LCSIM-CNRS, Av. du Général Leclere, 35042 Rennes, FRANCE.

ABSTRACT

We present the more relevant results of various cationic substitutions in the $RuSr_2GdCu_2O_8$ ($Ru-1:2:1:2$) compound. The substitutions were synthesized by solid-state reaction at ambient pressure in the following systems: $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ ($0.0 < x < 1.0$), $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_8$ ($0 < x < 2.0$) and $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_8$ ($0 < x < 0.9$) with $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ and Lu . All of them were isostructural to $Ru-1:2:1:2$ compound with tetragonal unit cells. The phases have been characterized by X-Ray powder Diffraction (XRD), observing a solid solution (*ss*) up to $x = 0.4$ for Ru ions replaced by Cu ions, $x = 0.1$ when we substitute Sr atoms by Ca atoms, and $x = 0.7$ changing Gd ions by Ln ions. As a result of the Scanning Electron Microscopy (SEM), the grain sizes were discovered to be $1 - 10 \mu m$. The Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis permitted us to analyze the impurities that we did not detect with XRD. We observed semiconducting, isolated and ferromagnetic behaviors. No superconducting transition could be observed for these ambient preparation conditions.

1. INTRODUCTION

The rutheno-cuprates were synthesized for the first time by Bauernfeind et al. [1, 2]. This study reports that their transport properties are only high- T_c compounds, but magnetic measurements were not done until recently [3]. The $RuSr_2RCu_2O_8$ (R : rare earth) system with tetragonal unit cell can be derived from the $YBa_2Cu_3O_7$ compound, where $Cu-O$ chains are completely replaced by RuO_2 layers; R and Sr substitute Y and Ba respectively. The $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ system allows the study of superconductivity and magnetism phenomena by modifying the $Cu-O$ and $Ru-O$ planes responsible for each phenomenon. Klamut et al. [4] reported the synthesis of the $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ system at high-pressure oxygen atmosphere and investigated the effects of replacing Ru with Cu ($0.0 \leq x \leq 0.75$). They found it was possible to raise T_c to 72 K. Yang et al. [5] present the synthesis by solid state reaction at ambient pressure of $Ru(Sr_{2-x}Ba_x)GdCu_2O_8$ system and they found that the substitution of Ba atoms on the Sr site increase the T_c from 16 K at $x = 0.0$ to 35 K for $x = 0.07$ composition, without variation in the ferromagnetic transition temperature ($T^{Curie} = 136$ K). In order to extend the knowledge of the $Ru-1:2:1:2$ family, Ruiz-Bustos et al. [6] have succeeded in replacing Gd by Tb, Dy, Y , and Er by high-pressure method.

In this paper we report the synthesis by solid state reaction of previous systems, without applying a high-oxygen pressure or high-pressure. We discuss the effects of substitution on the structural and physical properties.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Synthesis: the samples were prepared by solid-state reaction technique, at ambient pressure. The starting materials were: RuO_2 anhydrous (99.9 %, STREM), Gd_2O_3 (99.99 %, STREM), Dy_2O_3 (99.9%, CERAC), Ho_2O_3 (Riedel de Haen), Er_2O_3 (99.9%, CERAC), Yb_2O_3 (99.99%, CERAC), Lu_2O_3 (99.9%, CERAC), CuO (99.99 %, ALDRICH), $SrCO_3$ (99.5 %, CERAC) and $CaCO_3$ (99.9%, BAKER). Prior to weighing, $SrCO_3$ and $CaCO_3$ were preheated for 10 - 20 min at 120 ± 4 °C, to be dehydrated. RuO_2 was weighed in an argon flowing glove bag to avoid decomposition of this reagent. A stoichiometric mixture of the powders was ground in air. We used platinum and MgO crucibles.

Characterization: Differential Thermal Analysis (DTA) experiments were performed using a Modulated DSC 9210, TA instruments to determine the temperature interval where the phase transitions should be carried out. The samples were heated from room temperature to 1200 °C at heating rates of 10 °C min^{-1} in air. XRD patterns were obtained on a SIEMENS D5000 diffractometer, using $CuK_{\alpha 1}$ radiation, a graphite monochromator on the counter site and auto-divergence slit system. SEM and EDX were performed on a Leica-Cambridge Stereoscan 400, equipped with an Oxford/Link System electron probe microanalyser (EPMA). The micrographs were taken with a magnification of 5.00 K.X, 500 pA, 20 KV and work distance of 25 mm. We used a standard experimental system to perform four-probe DC resistance measurements [7]. For AC and DC susceptibility measurements we used a susceptometer with the temperature range 4 –250 K in a zero magnetic field and a SQUID MPMS XL.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In order to determine the temperature interval in which the reaction should be carried out, DTA experiments were carried out for each composition. We observed several endothermic transitions in the following temperature ranges: $T = 70 - 350$ °C (loss of intermolecular water), $T = 620 - 920$ °C (oxisals decomposition and the beginning of the formation of the $Ru-1212$ compound) and $T = 1040 - 1190$ °C (beginning of the fusion).

$Ru-1:2:1:2$ compound: has been synthesized by solid-state reaction ($T = 880 - 1040 \pm 4$ °C), melts ($T = 1250 - 1450 \pm 4$ °C) and sol-gel by acrylamide polymerization ($T = 130 - 980 \pm 4$ °C) [8]. Using melts technique, it was found that the synthesis of this compound is more rapid than with the other two methods. The synthesis by sol-gel reactions reduced the diffusion path (up to nanometric scale). The XRD pattern (Fig. 1) presents the single phase with very small traces of the ferromagnetic phase $SrRuO_3$. The unit cell is tetragonal with a space group (SG) $P4/mmm$, which is in agreement with data published [1,5,9-12]. The lattice parameters $a = 3.826$ and $c = 11.503$, are similar with the reported by H. Sakai et al. [9].

$Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ system ($0.0 < x < 1.0$): the temperature of reaction was between $940 - 1050 \pm 4$ °C in air for 6 - 72 h, with intermediate grindings. In order to reduce the formation of the $SrRuO_3$ phase [2] at $x = 0.4$ and 0.9 , they were annealed at 980 ± 4 °C in flowing argon for 4 - 13 h. Fig. 2 shows the XRD patterns with $0.0 < x < 0.9$. The samples with $0.0 < x < 0.9$ were pressed into pellets and sintered at 1010 ± 4 °C for 3 d in order to improve their transport properties. We have obtained a *ss* up to $x = 0.4$. For $x = 0.9$, we observed the additional peaks belonging to the $SrRuO_3$ phase. For $x = 1.0$, we have found a mixture of Sr_2CuO_{3+x} and $CuSrO_2$ phases. XRD patterns of the samples with $0.0 < x < 0.9$ have been indexed on the basis of the tetragonal unit cell with SG $P4/mmm$ [1,4, 8-10]. We observed that both lattice parameters a and c decreased with the Cu content (x) in the range $0 < x < 0.4$, except for the composition with $x = 0.2$. ($a = 3.831, 3.830, 3.829$ and $c = 11.523, 11.528, 11.513$ respectively for $x = 0.1, 0.2$ and 0.4 , annealing in air). This sample showed a slight

increase in its c parameter. To explain this anomaly, we suppose that a cationic order-disorder in the crystalline structure exist. Because if the formation mechanism of the ss is substitutional, the variation of the lattice parameters should to be linear with x .

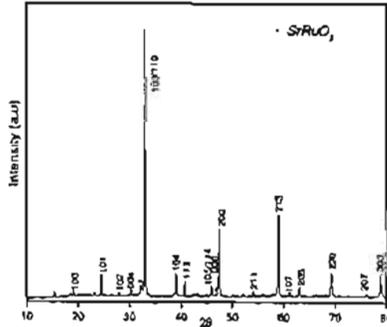


Figure 1: XRD pattern of Ru-1:2:1:2 compound. The reflection of the impurity $SrRuO_3$, are marked by stars.

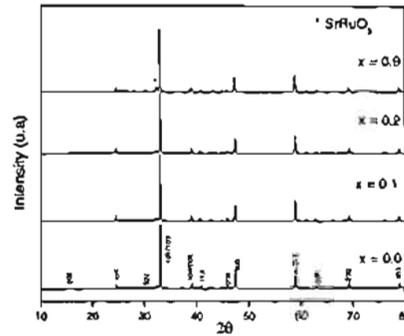


Figure 2: XRD patterns of $Ru_{1-x}Sr_xGdCu_{2-x}O_8$ system

For $x = 0.9$, we observed a significant increase in both cell parameters because of the mixture of phases. Comparing these results with those reported by Klamut et al. [5], we can say that the lattice parameters are near $0 < x < 0.4$. In our case, the order of the decreasing a and c is negligible ($\sim 10^{-4}$) whereas by Klamut et al. [4], they were approximately 10^{-3} . The difference between the synthesis at ambient pressure and in high-pressure oxygen atmosphere affects the values of the lattice parameters. In Fig. 3 we present the micrograph of the $Ru_{0.6}Sr_{2.4}GdCu_{2.4}O_8$ pellet, where we can observe three different grains; in the first one the diameter is about $4 - 5 \mu m$, in the second, the diameter is about $3 \mu m$ and in the third group, grains had a diameter lower than $2 \mu m$. We have investigated the chemical compositions of this compound by EDX. In Table I, we present the chemical compositions of the general and dot analysis of the A, B spots marked in Fig. 3. The results of the quantitative EDX analysis indicate that all elements were detectable with different atomic percentages. Considering that the error range of the analysis is $\pm 1 - 6 \text{ wt\%}$ [11], the experimental and theoretical results of the elements are similar.

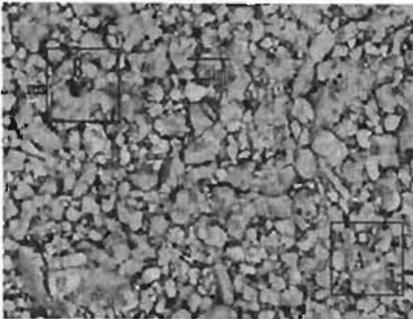


Table I: EDX results of $Ru_{0.6}Sr_{2.4}GdCu_{2.4}O_8$ composition.

Elements	Ru	Cu	Gd	Sr	O
Theoretical percentage	4.58	18.32	7.63	15.27	54.20
General analysis	3.95	19.97	8.95	9.52	57.62
Zone A	4.69	17.82	8.41	9.64	59.44
Zone B	5.64	23.92	11.34	10.38	48.72

Figure 3. Microstructure of the $Ru_{0.6}Sr_{2.4}GdCu_{2.4}O_8$ compound. The arrows A and B indicate spots for further EDX analysis.

Sintered pellets were annealed in oxygen flux for 6 - 41 h at $960 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ and then slowly cooled to room temperature at a rate of $30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Fig. 4 shows R vs. T for $Ru_{1-x}Sr_xGdCu_{2-x}O_8$ system with $x = 0.1, 0.2, 0.4$ and 0.9 annealing in oxygen flux during 41 h at $960 \text{ }^\circ\text{C}$. This behavior is semiconductor between 50 - 300 K, with a drop of the resistivity at 37, 38 and 40 K for $x = 0.1, 0.2$ and 0.4 respectively. The inset presents R vs. T of the sample with $x = 0.4$ annealing in air and in oxygen flux for 6 h and 41 h at $960 \text{ }^\circ\text{C}$. It shows a drastic effect on the value of the resistivity and therefore the importance of the oxygen flux to obtain a superconductor material. Fig. 5 shows the AC susceptibility as a function of temperature.

The signals of the transitions indicate that the materials present ferromagnetic behavior with $T_M = 129 - 138$ K. The variation of T_M with x is shown in the inset.

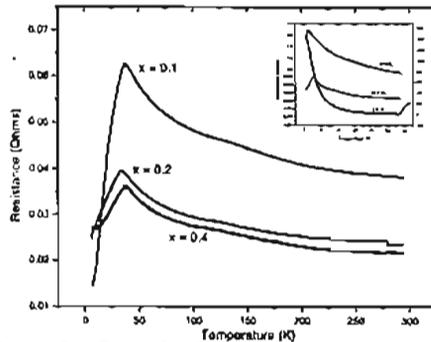


Figure 4. R vs T of the $Ru_{1-x}Sr_xGdCu_{2-x}O_8$ system. Inset shows the R vs. T for $Ru_{1-x}Sr_xGdCu_{2-x}O_8$ sample at different time in oxygen flux.

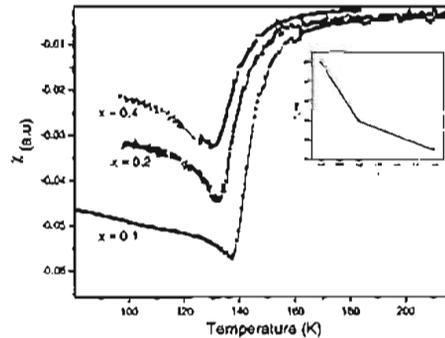


Figure 5. χ_{ac} vs T of $Ru_{1-x}Sr_xGdCu_{2-x}O_8$ system. Inset shows the T_M vs T of the $Ru_{1-x}Sr_xGdCu_{2-x}O_8$ system.

$Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_8$ system ($0.0 < x < 2.0$): the mixture of the reagents was reacted between $960 - 1030 \pm 4$ °C in air for 17 - 94 h with intermediate grindings. The compositions with $x = 0.05, 0.1$ and 0.2 were pressed into pellets, sintered in air at 1010 ± 4 °C for 3 d, and cooled down to room temperature. Finally the samples were annealed at a rate of 50 °C min^{-1} in a oxygen flux at 960 ± 4 °C for 12 and 41 h, then slowly cooled to room temperature with a ramp of 30 °C min^{-1} . After each thermal treatment, polycrystals were analysed by XRD. This analysis indicates the formation of a single phases up to $x = 0.1$ (Fig. 6). The XRD patterns were analyzed on the basis of the reported tetragonal unit cell, with SG $P4/mmm$ [1,4,8-10]. When $x = 0.2$, we obtained reflections of a small secondary phase (Sr_2GdRuO_6). For $x = 0.5$, we observed the presence of Sr_2GdRuO_6 , $CaCuO_2$ and $Ru-1:2:1:2$ compound. When $x = 2.0$, we noted a mixture of the $CaCu_2O_3$, Gd_3Ru with $Ru-1:2:1:2$ phase. The variation of the lattice parameters a and c with the Ca content (x) of the samples annealing in air is given in Fig. 7. Both a and c decreased with increasing Ca content (x) in the composition range $0 < x < 0.2$ because the ionic radius of the Ca^{2+} ion is lower than in the Sr^{2+} ion ($IR^{XII}Ca^{2+} = 1.34$ Å, $IR^{XII}Sr^{2+} = 1.44$ Å) [12]. Particle size and the morphology of the samples were

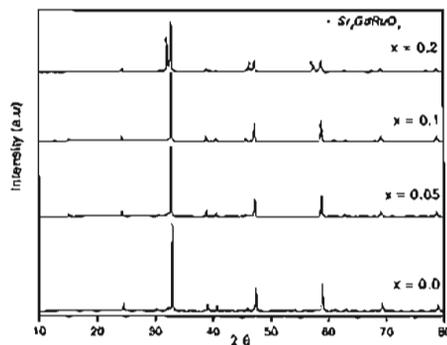


Figure 6. XRD patterns of $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_8$ system.

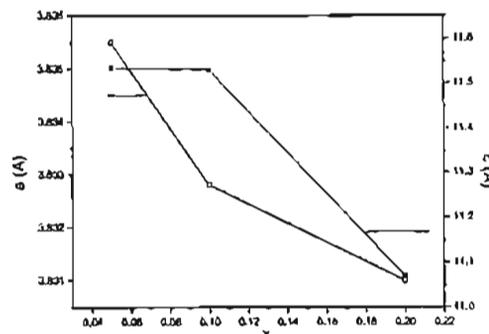


Figure 7. Variation of the lattice parameters as a function of the Ca content (x)

studied by SEM analyses. In Fig. 8, we present the micrography of the $Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu_2O_8$ pellet annealing over 12 h in oxygen flux. We observed different grain sizes that varied between 1 to 6 μm . We have determined the general analysis and punctual analysis of the spots labeled (C, D). In Table II we present the results of the chemical compositions by EDX. Note that the error range of the analysis is between 1 - 6 wt % [11], and the experimental and theoretical atomic percentages of the elements are similar. Fig. 9 shows the temperature dependence of the resistivity for $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCu_2O_{8-x}$ system

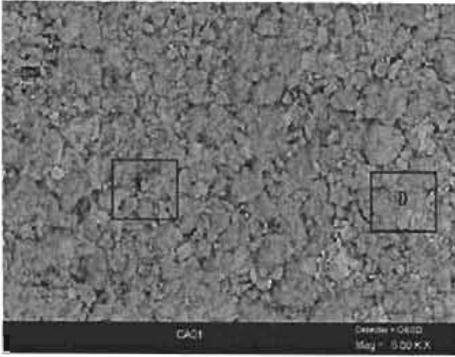


Table II. EDX analysis of the $Ru(Sr_{1.9}Ca_{0.1})GdCu_2O_8$ sample.

Elements	Ru	Sr	Ca	Gd	Cu
Theoretical percentage	16.66	33.33	1.66	16.66	31.66
General analysis	15.89	34.94	0.19	18.85	30.35
Spot C	14.89	35.87	0.04	17.20	32.09
Spot D	17.15	34.61	0.46	17.65	30.13

Figure 8. Microstructure of the $RuSr_{1.9}Ca_{0.1}GdCu_2O_8$ compound. The arrows C and D indicate spots for further EDX analysis.

for $x = 0.05, 0.1$ and $x = 0.2$ annealing in oxygen flux for 4) h at 960 ± 4 °C, where we observe that the samples demonstrate semiconductor behavior with a drop of the resistance at 34, 35 and 41 K, for $x = 0.05, 0.1$ and 0.2 successively.

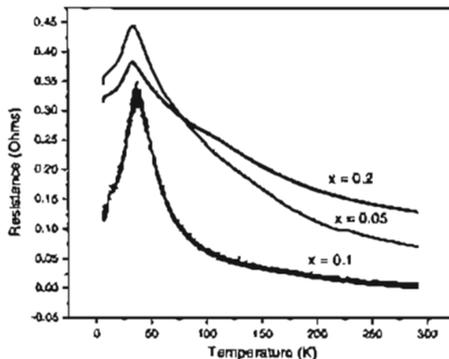


Figure 9. R vs T curves of the $RuSr_{2-x}Ca_xGdCu_2O_8$ system.

For DC susceptibility measurements we obtained a small quantity of ferromagnetic material, that will be determined with AC susceptibility.

$RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_8$ system ($Ln = Dy, Ho, Er, Yb, \text{ and } Lu, \text{ for } 0.0 < x < 0.9$): the samples were heated at $850 - 1060 \pm 4$ °C in air for 2 – 48 h with various intermediate grindings. The resulting polycrystals were pressed into pellets and annealed at a rate of 50 °C.min⁻¹ in oxygen flux at 960 ± 4 °C during 6 h, then slowly cooled to room temperature with a ramp of 30 °C min⁻¹. XRD data indicates that all samples have a single phase until $x < 0.7$. The results are shown in Fig. 10. The substitution of Gd for rare earth atoms with smaller ionic radii has effects on the lattice parameters. We calculated the lattice parameters a and c , considering only the (200) and (006) reflexions. These lattice parameters vary in a linear form with the ionic radius of the elements of the rare earth, except for Yb. We believe that this behavior could be attributed to an inadequate replacement of the ions in the structure. In any case, more experimental work is necessary before one can establish a definitive statement that covers all of the samples that were studied. In Fig. 11, we show a SEM micrograph of the single phase of the $RuSr_2(Gd_{0.3}Er_{0.7})Cu_2O_8$ compound. The particle size varies from 2 to 10 μm . The R vs. T measurements from 7 to 300 K shows a semiconducting, insulating behavior in all samples. With the sample preparation described above, we did not find any superconducting phase.

We observed the absence of the superconductivity in all the studied systems. Probably is due to the short time annealing in the oxygen flux.

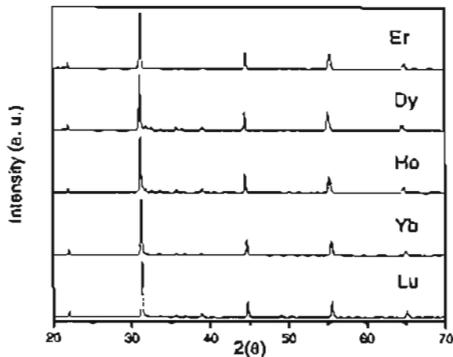


Figure 10. XRD patterns of $RuSr_2Gd_{0.3}Ln_{0.7}Cu_2O_8$ system.

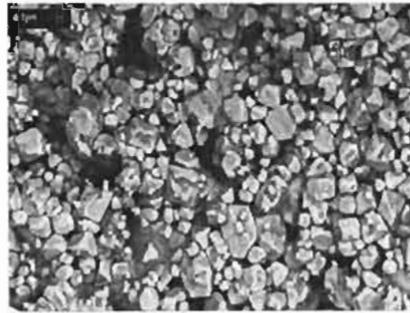


Figure 11. Microstructure of the $RuSr_2Gd_{0.3}Er_{0.7}Cu_2O_8$ compound.

4. CONCLUSIONS.

We have obtained a *ss* up to $x = 0.4$, 0.1 and 0.7 in $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$, $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCuO_8$ and $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_8$, with $Ln = Dy, Ho, Er, Yb$ and Lu systems respectively. All of them presented a structure similar to the $RuSr_2GdCu_2O_8$ compound. The temperature dependence of the electrical resistivity shows that the samples of $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ and $Ru(Sr_{2-x}Ca_x)GdCuO_8$ systems present semiconductor behavior and that resistance decreases with $Cu(x)$ and $Ca(x)$ content, as well as with the time spent annealing in oxygen flux. We believe that the absence of superconductivity in these samples is due to the short time spent annealing in oxygen flux. For $RuSr_2(Gd_{1-x}Ln_x)Cu_2O_8$ system, we have found that decreasing the ionic size in Ln^{3+} , which is a single phase, can be obtained in a straightforward manner.

ACKNOWLEDGMENTS

Research supported by CONACyT 33630E, 3427P, E9607 and P41226F and UNAM DGAPA IN106600 and IX108104. Technical support by C. Flores and C. Vázquez.

REFERENCES

1. L. Bauerfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C* **254**, 151–158 (1995).
2. L. Bauerfeind, W. Widder, H. F. Braun, *J. Low Temp Phys* **105**, 1605–1610 (1996).
3. I. Felner, U. Asaf, *Physica C* **292**, 97–103 (1997).
4. P.W. Klamut, B. Dabrowski, S. M. Mini, M. Maxwell, J. Mais, I. Felner, U. Asaf, F. Ritter, A. Shengelaya, R. Khasanov, *Physica C* **387**, 33–39 (2003).
5. L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, J. Luo, G. B. Song, F. S. Liu, X. M. Feng, G. H. Rao, *J. Appl. Phys.* **95**, 1942–1944 (2004).
6. R. Ruiz-Bustos, J. M. Gallardo-Amores, R. Sáez-Punche, E. Morán, M. A. Alario-Franco, *Physica C* **382**, 395–400 (2002).
7. V. García-Vázquez, N. Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, B. Cumplido-Espíndola, R. Martínez-Hernández, M. A. Abarca-Ramírez, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3332 (2001).
8. M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini, A. Sulpice, in process.
9. H. Sakai, N. Osawa, K. Yoshimura, M. Fang, K. Kosuge, *Physica C* **378-381**, 399–403 (2002).
10. A. C. McLaughlin, J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **60**, 14605–14608 (1999).
11. D. R. Beaman, J. A. Isasi, Special Technical Publication. American Society for Testing and Materials, *Electron Beam Microanalysis* **506**, 23–24 (1972).
12. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).



Study of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system, for $0.0 < x < 0.7$ with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu

M. Abatal^a, E. Chavira^{a,*}, J. Tlamani-Amador^b, V. García-Vázquez^b

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, AP 70-360 México, DF 04510, Mexico

^b Instituto de Física LRT, Universidad Autónoma de Puebla, AP J-48 Puebla Pue. 72570, Mexico

Abstract

We present preliminary results on the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system for $0.0 < x < 0.7$ with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu . The samples were prepared by the solid-state reaction method in air at ambient pressure between 650 and 1060 °C. The X-ray powder diffraction patterns show a solid solution from $x = 0.0$ to 0.7. This system is isomorphous to the $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ composition. Resistance measurements from 7 to 300 K show a semiconducting, insulating behaviour. Studies by scanning electron microscopy (SEM) give a particle size around 1–10 μm . Transmission electron microscopy (TEM) data corroborate a tetragonal unit cell with a space group $P4/mmm$. We discuss the preparation procedure and the influence of the ionic size in obtaining the single phase and the resistance results.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Synthesis; X-ray diffraction; Scanning and transmission electron microscopy

1. Introduction

The coexistence of superconductivity and magnetic order in the rutheno-cuprates compounds like $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) have attracted a large number of studies of the properties in this materials [1–3]. From all these studies, it becomes evident that the preparation method plays a very important role, particularly for obtaining the superconductivity properties [4,5]. These materials have a tetragonal type structure (SG: $P4/mmm$) [6] similar to that of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ except for the replacement of one-dimensional (1D) CuO chains by 2D RuO_2 layers. At atmospheric pressure, only the Sm and Eu can be completely replaced by the Gd [7]. Hence, in order to extend the knowledge for the Ru-1212 family, we study here the solubility of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ system for $0.0 < x < 0.7$ with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Lu , by solid-state reaction at atmospheric pressure. We have successfully obtained a solubility up to $x = 0.7$.

2. Experimental

Polycrystalline samples of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ system, for $x = 0.0, 0.5$ and 0.7 with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu , were synthesized by solid-state reaction at ambient pressure. Samples were prepared from high purity stoichiometric powders of $\text{RuO}_2, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3, \text{CuO},$ and Sr_2CO_3 . Prior to weighting, SrCO_3 was preheated during 10–20 min at 120 °C, to be dehydrated. The decomposition of SrCO_3 was done “in situ”. RuO_2 was weighted in an Ar flowing glove bag to avoid decomposition of this reagent. All powders were then mixed and ground in an agate mortar and heated up to 850–1060 °C in air for 2–48 h in high-density alumina crucibles inside an electric muffle furnace (± 4 °C) with various intermediate grindings. The resulting powders were pressed into pellets, which were sintered at 900 °C in oxygen flow for 6 h, then slowly cooled to room temperature. All samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) at room temperature on a SIEMENS D5000 diffractometer, using CuK radiation. SEM and electron probe microanalysis (EDX) were performed on a Leica-Cambridge Stereoscan 400, instrumented with an Oxford/Link System electron

* Corresponding author. Tel.: +52-5-562-24629; fax: +52-5-561-61251.

E-mail address: chavira@servidor.unam.mx (E. Chavira).

probe microanalyser (EPMA). The TEM studies of the crystal structure were carried out on a JEM-1200EXII microscope. The temperature dependence of the electrical resistivity was measured using the standard four-probe technique from room temperature down to 7 K.

3. Results and discussion

XRD data indicate that all samples in the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ system, with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu , for $0.0 < x < 0.7$ are in a single phase. The results are shown in Fig. 1. The substitution of Gd for rare earth atoms with smaller ionic radii, has effects on the lattice parameters in the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ system. We calculated the lattice parameters a and c , considering only the (200) and (006) lines. These lattice parameters vary in a linear form with the ionic radius of the elements of the rare earth, except for Yb. We believe that this behaviour could be ascribable to an inadequate replacement of the ions in the structure. In any case, more experimental work is necessary before one can establish a definitive statement, of all samples was studied.

The microstructure of all samples was studied by SEM. In Fig. 2, we show a micrograph of the single phase of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{0.3}\text{Er}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_8$ compound. The particle size of this composition varies from 2 to 9 μm . The single phase in the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{0.3}\text{Yb}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_8$ composition was characterized by TEM (Fig. 3), from where we determined a tetragonal unit cell with space group $P4/mmm$ (No. 123). Resistance measurements as a function of temperature (from 7 to 300 K) show a semiconducting, insulating behaviour in all samples. With the sample preparation described above, we did not find any superconducting phase.

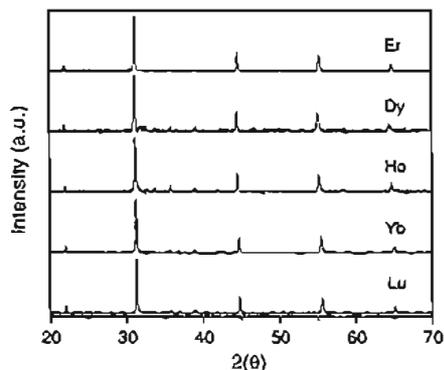


Fig. 1. XRD for the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{0.3}\text{Ln}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ system with $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb},$ and Lu for $x = 0.7$.

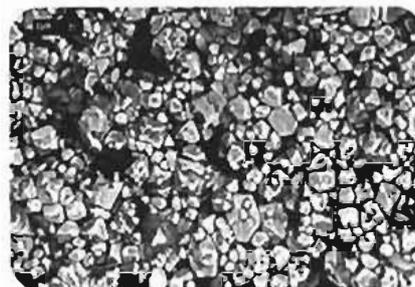


Fig. 2. SEM of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{0.3}\text{Er}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_8$ composition.

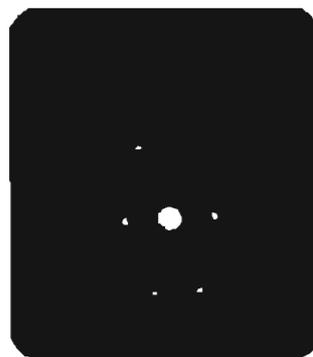


Fig. 3. TEM of $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{0.3}\text{Yb}_{0.7})\text{Cu}_2\text{O}_8$ composition.

4. Conclusions

By the solid-state reaction method at room temperature, we have observed a solubility up to $x = 0.7$. The TEM micrograph exhibits a tetragonal unit cell with a space group $P4/mmm$. We have found that decreasing the ionic size in Ln^{3+} , a single phase can be obtained straightforward. Also, it is important to mention that impurities are not formed when the ionic radii are smaller than the Gd ion.

Acknowledgements

This work was partially supported by CONACyT, grants 33630-E and 3427P-E9607 and by UNAM, grant DGAPA-IN106600.

References

- [1] L. Baumerfeind et al., Physica C 254 (1995) 151.
- [2] L. Baumerfeind et al., J. Low. Temp. Phys. 105 (1996) 1605.
- [3] I. Felner et al., Phys. Rev. B 61 (2000) R14960.
- [4] I. Felner et al., Physica C 311 (1999) 163.
- [5] C. Bernhard et al., Phys. Rev. B 61 (2000) R14960.
- [6] J. Tallon et al., IEEE Trans. Appl. Supercond. 9 (1999) 1696.
- [7] L. Baumerfeind et al., Physica C 254 (1995) 151.



Study of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system, for $0.0 < x < 0.7$ with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu

M. Abatal^a, E. Chavira^{a,*}, J. Tlamani-Amador^b, V. García-Vázquez^b

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, AP 70-360 México, DF 04510, Mexico

^b Instituto de Física LRT, Universidad Autónoma de Puebla, AP J-48 Puebla Pue. 72570, Mexico

Abstract

We present preliminary results on the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8\pm z}$ system for $0.0 < x < 0.7$ with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu . The samples were prepared by the solid-state reaction method in air at ambient pressure between 650 and 1060 °C. The X-ray powder diffraction patterns show a solid solution from $x = 0.0$ to 0.7. This system is isomorphous to the $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ composition. Resistance measurements from 7 to 300 K show a semiconducting, insulating behaviour. Studies by scanning electron microscopy (SEM) give a particle size around 1–10 μm . Transmission electron microscopy (TEM) data corroborate a tetragonal unit cell with a space group $P4/mmm$. We discuss the preparation procedure and the influence of the ionic size in obtaining the single phase and the resistance results.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Synthesis; X-ray diffraction; Scanning and transmission electron microscopy

1. Introduction

The coexistence of superconductivity and magnetic order in the rutheno-cuprates compounds like $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) have attracted a large number of studies of the properties in this materials [1–3]. From all these studies, it becomes evident that the preparation method plays a very important role, particularly for obtaining the superconductivity properties [4,5]. These materials have a tetragonal type structure (SG: $P4/mmm$) [6] similar to that of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ except for the replacement of one-dimensional (1D) CuO chains by 2D RuO_2 layers. At atmospheric pressure, only the Sm and Eu can be completely replaced by the Gd [7]. Hence, in order to extend the knowledge for the Ru-1212 family, we study here the solubility of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ system for $0.0 < x < 0.7$ with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Lu , by solid-state reaction at atmospheric pressure. We have successfully obtained a solubility up to $x = 0.7$.

2. Experimental

Polycrystalline samples of the $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ system, for $x = 0.0, 0.5$ and 0.7 with $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb},$ and Lu , were synthesized by solid-state reaction at ambient pressure. Samples were prepared from high purity stoichiometric powders of $\text{RuO}_2, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3, \text{CuO},$ and Sr_2CO_3 . Prior to weighting, SrCO_3 was preheated during 10–20 min at 120 °C, to be dehydrated. The decomposition of SrCO_3 was done “in situ”. RuO_2 was weighted in an Ar flowing glove bag to avoid decomposition of this reagent. All powders were then mixed and ground in an agate mortar and heated up to 850–1060 °C in air for 2–48 h in high-density alumina crucibles inside an electric muffle furnace (± 4 °C) with various intermediate grindings. The resulting powders were pressed into pellets, which were sintered at 900 °C in oxygen flow for 6 h, then slowly cooled to room temperature. All samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) at room temperature on a SIEMENS D5000 diffractometer, using CuK radiation. SEM and electron probe microanalysis (EDX) were performed on a Leica-Cambridge Stereoscan 400, instrumented with an Oxford/Link System electron

* Corresponding author. Tel.: +52-5-562-24629; fax: +52-5-561-61251.

E-mail address: chavira@servidor.unam.mx (E. Chavira).