



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE CIENCIAS

“Efecto de la sustitución de cobalto en los  
sitios de cobre sobre las propiedades  
cristalográficas, magnéticas y de transporte  
del compuesto superconductor  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A

DAVID BUCIO PACHECO

Director de Tesis:

DR. RAÚL ESCAMILLA GUERRERO



2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Agradezco:

A Raúl que antes que mi asesor es un gran amigo que me ha enseñado Física desde el segundo semestre de mi carrera. Además de hacerme adicto a su rico café.

Al jurado, por haber leído, corregido y comentado mi trabajo.

A la UNAM, en especial a la Facultad de Ciencias por haberme formado académica, y políticamente, además de cambiar mi forma de ver las cosas y al Instituto de Materiales por el uso de sus instalaciones.

A mis padres y hermanos (Doña Leo, Don José, Ángel, Jana (échale muchas ganas), Mundo, Jule (también tu), Gabis, Marcos, Vero y Caro, a los sobrinos, Heika, Jazmín, Ollín, Ameyalli, Erandeni, Tonalli, Akab, ¿? ) por el apoyo que siempre he recibido de ellos. A todos los quiero mucho.

Por último me gustaría nombrar y agradecer a mis amigos, espero no omitir a nadie:

A Norma, Tania, Elizabeth, Alejandra, Pedro, Marco, Orlando, Roberto, Walter, Carlitos, Elio, al doc. Fernando, a mi paisano Orlando, Alejandro, Armando, Nadeshda, Mauricio, Gaby I Y Gaby II, Iris y PP, Coatlicue, Vania, (chicos de Risco), Yadira, Aixchel, a todos les doy las gracias por estar siempre conmigo.

A los colegas Eulises y Alma Rosa, Ángel y José Luis (suerte en el lab.), a Ixchel, Beli y a don Eleuterio por haberme soportado tanto tiempo, a Mari por sus enseñanzas, a Lucero y Enrique (mucho suerte). Al primo Gabriel que ya bastante me ha escuchado (no te desesperes).

Agradezco muy especialmente a mi amorcito **Fabiola**, por compartir conmigo tantas cosas y llenar una parte de mi vida (Eu te amo).

## **Dedico este trabajo:**

A mis padres... por haberme enseñado como caminar  
por la vida y por haberme esperado durante bastante  
tiempo...



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Efecto de la sustitución de cobalto en los sitios de cobre sobre las propiedades cristalográficas, magnéticas y de transporte del compuesto superconductor GdSr<sub>2</sub>RuCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>".

realizado por Bucio Pacheco David

con número de cuenta 09455807-0 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Raúl Escamilla GUerrero

Propietario Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

Propietario Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Suplente Dra. Vivianne Marquina Fábrega

Suplente Dr. Lauro Bucio Galindo

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ



FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

## ***Indice:***

<b>Introducción</b>	3
<b>Capítulo 1</b>	8
<b><u>Superconductividad (Antecedentes)</u></b>	
1.1. Conductor perfecto	8
1.2 Efecto Meissner-Ochsenfeld (Diamagnetismo Perfecto)	11
1.3 Material Superconductor (Superconductores Tipo I y II)	15
1.4 Propiedades Electrodinámicas	21
1.5 Ecuaciones de London	23
1.6 Propiedades Termodinámicas	30
1.7 Teoría BCS	35
<b>Capítulo 2</b>	39
<b><u>Estructura cristalina del GdSr<sub>2</sub>RuCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Ru:1212)</u></b>	
2.1 Antecedentes: Superconductores de alta T <sub>c</sub>	39
2.2 Estructura cristalina del YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> (Y:123)	40
2.3 Efectos de las sustituciones catiónicas en los sitios de itrio, bario y cobre del compuesto Y:123	43
2.4 Antecedentes sobre el compuesto superconductor GdSr <sub>2</sub> RuCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Ru:1212)	45
2.5 Efectos de las sustituciones catiónicas en los sitios de rutenio y cobre	49

<b>Capitulo 3</b>	51
<b><u>Síntesis y caracterización del sistema superconductor GdSr<sub>2</sub>Ru(Cu<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>)O<sub>8</sub> (Ru:1212)</u></b>	
<b><u>Métodos Experimentales.</u></b>	
3.1 Síntesis por la técnica de reacción en el estado sólido	51
3.2 Síntesis del compuesto GdSr <sub>2</sub> Ru(Cu <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> )O <sub>8</sub> (Ru:1212) a presión atmosférica	52
3.3 Difracción de rayos X	53
3.4 Caracterización a bajas temperaturas	56
3.4.1 Técnica de cuatro puntas para medir resistencia eléctrica en función de la temperatura.	56
3.4.2 Mediciones de magnetización	57
<b>Capitulo 4</b>	59
<b><u>Resultados Experimentales y Discusión</u></b>	
4.1 Patrones de difracción de rayos X e identificación de fases	59
4.2 Parámetros de red	62
4.3 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura	64
4.4 Medidas de susceptibilidad magnética	65
<b>Discusión</b>	66
<b>Conclusiones</b>	69
<b>Bibliografía</b>	71

# **“Efecto de la sustitución de cobalto en los sitios de cobre sobre las propiedades cristalográficas, magnéticas y de transporte del compuesto superconductor $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ ”.**

## **Introducción**

La discusión de la coexistencia de la superconductividad y el magnetismo se ha centrado en el estudio del compuesto rutenocuprato  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ . Ru:1212; por esto, en el presente trabajo se pretende estudiar la influencia de las sustituciones de iones magnéticos (cobalto) en los sitios de los iones de cobre, y analizar que efectos tiene sobre la estructura cristalina, superconductividad y magnetismo del compuesto Ru:1212.

Se analizó, la variación de los parámetros de red de la celda unitaria a través de difracción de rayos X, la temperatura de transición del estado normal al estado superconductor; llamada temperatura crítica ( $T_C$ , que se observa cuando la resistencia eléctrica del material cae abruptamente a cero) mediante mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, por último se analizó la temperatura de magnetización o temperatura de Curie ( $T_{\text{Curie}}$ , temperatura por arriba de la cual, un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo) por medio de medidas de magnetización en función de la temperatura.

## Antecedentes

La superconductividad es uno de los descubrimientos más interesantes de la ciencia de los últimos siglos, con el descubrimiento de los materiales superconductores cerámicos<sup>1</sup>. En la actualidad se ha despertado un mayor interés, ya que tienen temperaturas de transición  $T_c$ , al estado superconductor, superiores a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido 77 K.

En 1908 el físico Heike Kammerlingh Onnes en Leiden, observó que cuando se enfriaba una muestra de mercurio a la temperatura de licuefacción del helio, su resistencia eléctrica desaparecía en una forma brusca y aparentemente por completo, a este estado lo llamó “estado superconductor” y a la temperatura a la cuál sucedía la llamó temperatura crítica ( $T_c$ )<sup>2</sup>.

La superconductividad es un estado, en el que no existe resistencia eléctrica, y en el cual no penetran las líneas de campo magnético de un campo externo, en su interior (efecto Meissner).

En resumen el estado superconductor es una combinación de efectos eléctricos y magnéticos.

Ya para 1950 se había mostrado que la temperatura de transición al estado superconductor dependía de la masa isotópica de los iones que forman el metal. Esto querría decir que el fenómeno de la superconductividad se da por la interacción entre los electrones de conducción y el movimiento vibracional de los iones del metal [1].

El comportamiento fenomenológico de estos materiales superconductores convencionales (por debajo de 23 K), fue explicado en 1957 por John **Bardeen**, Leon **Cooper** y John **Schrieffer** de la universidad de Illinois; en su teoría microscópica de la superconductividad **BCS**,

---

<sup>1</sup> Superconductores de alta  $T_c$ , compuestos de polvos de óxidos metálicos y carbonatos

<sup>2</sup> Algunos investigadores atribuyen este descubrimiento a un discípulo de Kammerlingh Onnes llamado Holst, primero en observar este fenómeno

proponen que esta se genera por los pares de Cooper, que son electrones ligados entre sí y que se forman por la interacción electrón-fonón [1-3].

La teoría se basa en estos pares coherentes de electrones, tales que todos los electrones tienen el mismo momento total. Para que los electrones se apareen, se hace necesario que exista una fuerza atractiva de largo alcance que domine a la fuerza de repulsión coulombiana.

En 1986, J. C. **Bednorz** y K. A. **Müller**, en un laboratorio de investigación de la compañía IBM en Zurich, Suiza, descubrieron materiales superconductores con temperaturas de transición superconductor  $T_C$  en el intervalo 30-40 K para el CuBaLaO y en el intervalo 90-100 K para el YBaCuO. Temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido 100 K [4].

Actualmente “se sabe con certeza”, que en esta última clase de materiales superconductores de alta  $T_c$ , también existen los llamados pares de Cooper (al igual que en los superconductores convencionales), sin embargo algunos autores sostienen la teoría, de que la superconductividad en este tipo de materiales de alta  $T_c$  se da por el “movimiento de huecos” [5], [6]. Una característica común de estos materiales es la presencia de planos de óxido de cobre (Cu-O<sub>2</sub>) separados por los iones divalentes y trivalentes. La superconductividad en estado normal es anisotrópica, esto es, existe mayor conductividad en la dirección de los planos que en la dirección transversal. De aquí que se crea que la superconductividad es generada en estos planos.

En 1995 Tallon *et al.* [7] sintetizaron un nuevo material de los llamados rutenocupratos RuSr<sub>2</sub>LnCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Ru:1212) (Ln= Sm, Eu y Gd), encontrando a escala microscópica, que con síntesis especial y procesos térmicos largos, el RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> puede volverse ferromagneto a

$T_{Curie} \sim 133K$  y superconductor  $T_c \sim 46K$  lo cual contradice a la teoría BCS que predice que no pueden coexistir los fenómenos de superconductividad y magnetismo a nivel microscópico [5], [6], [8 -11].

Este tipo de material tiene una estructura del tipo tetragonal "1212", un espacio grupal  $P4/mmm$ , similar al de  $YBa_2Cu_3O_7$  que tiene cadenas  $CuO_2$ , pero en el caso del Ru:1212 estas cadenas son substituidas por capas de octaedros  $RuO_6$ .

Algunos cálculos de estructura de banda, sugieren que la superconductividad en los compuestos Ru:1212, se puede inducir por sustituciones químicas apropiadas, esto es, substituir parcialmente algún o algunos elementos por otros, por lo cual se vuelve indispensable el estudio de los cambios en propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y superconductoras para determinar cuál es el mecanismo que genera la superconductividad.

Para cumplir los objetivos arriba descritos, este trabajo se estructuro de la siguiente forma:

En la primera parte se da una introducción histórica de la superconductividad, en el primer capítulo se estudian las propiedades eléctricas y magnéticas de la superconductividad, en el segundo capítulo se hace una revisión bibliográfica del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , de los rutenatos en general y de las propiedades del sistema  $GdSr_2RuCuO_8$  en particular. En el tercer capítulo se describe la metodología de la síntesis del sistema superconductor a presión atmosférica por el método de precursor, la caracterización del material, mediante la técnica de difracción de rayos X, para la identificación de la fase cristalina y la medición de los parámetros de red, la medición de la resistencia eléctrica por la técnica de cuatro puntas y de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para determinar el comportamiento

eléctrico y magnético de la muestra. En el capítulo cuarto se discuten y se interpretan los resultados experimentales y por último se presentan las conclusiones del presente trabajo.

# Capítulo 1

## Superconductividad (Antecedentes)

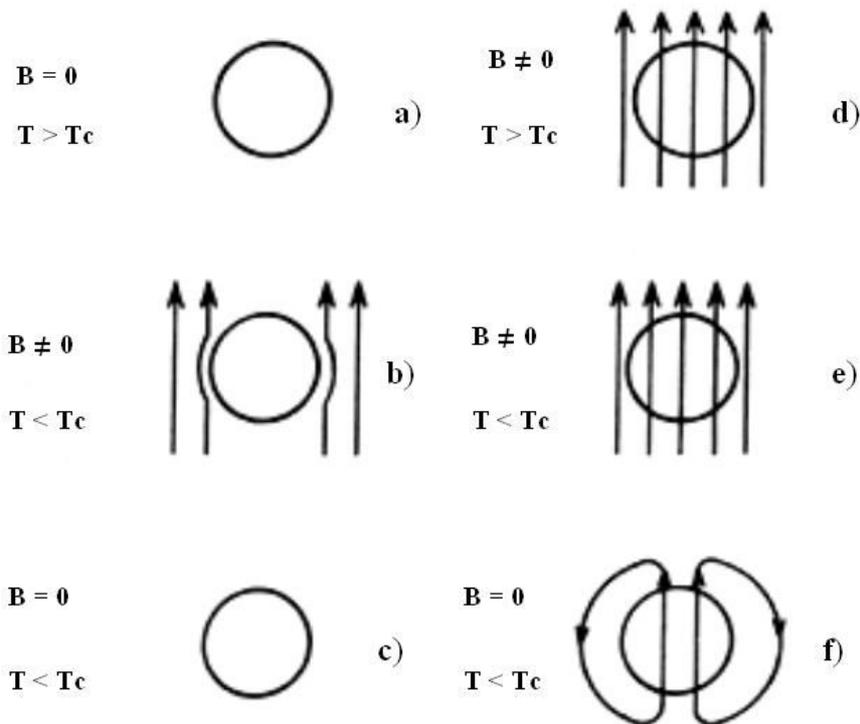
### 1.1 Conductor Perfecto

Los conductores son materiales, que contienen una gran cantidad de portadores de carga libre, los cuales tienen la libertad de moverse por todo el material conductor; pueden responder a campos eléctricos muy pequeños y continúan su movimiento generando una corriente eléctrica mientras se mantenga un campo eléctrico estable en el conductor mediante una fuente externa de energía. Por otra parte, un conductor perfecto es un material que por debajo de cierta temperatura llamada crítica, presenta resistencia cero, además de no permitir cambios en el campo magnético en su interior. A continuación describimos el comportamiento de un conductor perfecto:

Supongamos que tenemos una muestra, la cual se encuentra en ausencia de campo magnético a temperatura ambiente  $T$ , mayor que la temperatura de transición  $T_c$  (fig. 1.1(a)). Si se disminuye la temperatura de la muestra por debajo de la temperatura crítica  $T_c$ , tal que  $T < T_c$ , el material se convierte en un conductor perfecto, esto es, su resistencia eléctrica cae a cero y no admite cambios de campos magnéticos en su interior, ya que cuando se aplica un campo magnético externo (fig. 1.1(b)), se generan corrientes eléctricas en la superficie llamadas, “corrientes apantallantes”, las cuales inducen un campo magnético opuesto al que se le induce exteriormente, de manera que el campo aplicado se cancela en el interior del conductor perfecto, por lo que el campo sigue siendo cero como en un principio. Finalmente, suprimamos el campo magnético aplicado, manteniendo la temperatura por debajo de  $T_c$

(fig. **1.1(c)**). Obtendremos que el campo magnético en el interior de la muestra sigue siendo cero.

Si ahora variamos las condiciones sobre la muestra (fig. **1.1(d)**). Supongamos que la muestra está en el interior de un campo magnético externo  $\vec{B}$  distinto de cero, nuevamente a temperatura ambiente, esto es  $T > T_c$ , enseguida la enfriamos por debajo de su temperatura crítica  $T_c$ , hasta alcanzar un valor de  $T < T_c$  (fig. **1.1(e)**). y su resistencia eléctrica cae nuevamente a cero; sin embargo el campo magnético en el interior no presenta ningún cambio, manteniéndose constante, a pesar de que este se cambie de intensidad o desaparezca por completo. Finalmente, suprimamos el campo magnético aplicado  $\vec{B}$ , (fig. **1.1(f)**). Lo que ahora ocurre es que se generan corrientes superficiales en la muestra de tal modo que el campo en el interior de ella tenga el mismo valor que tenía antes de bajar la temperatura a  $T < T_c$ .



Comportamiento de un conductor perfecto

**Fig. 1.1.-** Penetración del campo magnético  $\vec{B}$ , en el interior de un material considerado solamente como conductor perfecto (es decir que sólo presenta resistencia eléctrica igual a cero, pero no el efecto Meissner), al pasar por la temperatura de transición.

Por lo anterior podemos afirmar que si la transición nos llevara simplemente a un conductor perfecto (esto es, no se presenta el efecto Meissner-Oschenfeld en la transición), el estado de magnetización de la muestra dependerá de la manera en que se alcance el estado final.

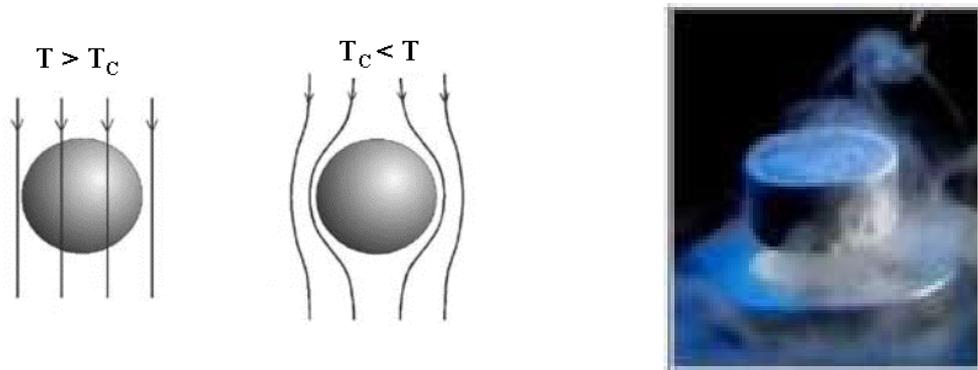
Por mucho tiempo se pensó que los superconductores eran conductores perfectos y por tanto su comportamiento magnético debería ser el mismo. Sin embargo esto fue desechado por los estudios de Fritz Walter Meissner y Rober Ochshenfeld que midieron por primera vez la intensidad del campo magnético cerca de un superconductor inmerso en un campo magnético externo  $\vec{B}$ . A continuación hacemos una breve descripción del llamado efecto Meissner [1], [2],[6].

## 1.2 Efecto Meissner-Ochsenfeld (Diamagnetismo Perfecto)

A principios de la superconductividad, la aplicación de las ecuaciones de Maxwell a un conductor perfecto llevó a la conclusión de que la variación con respecto al tiempo de la inducción magnética, en el interior de un superconductor debería ser cero. De manera tal, que dependiendo de que la muestra se enfriara por debajo de la temperatura de transición, en presencia o en ausencia de un campo magnético aplicado, el flujo magnético debía ser atrapado o rechazado.

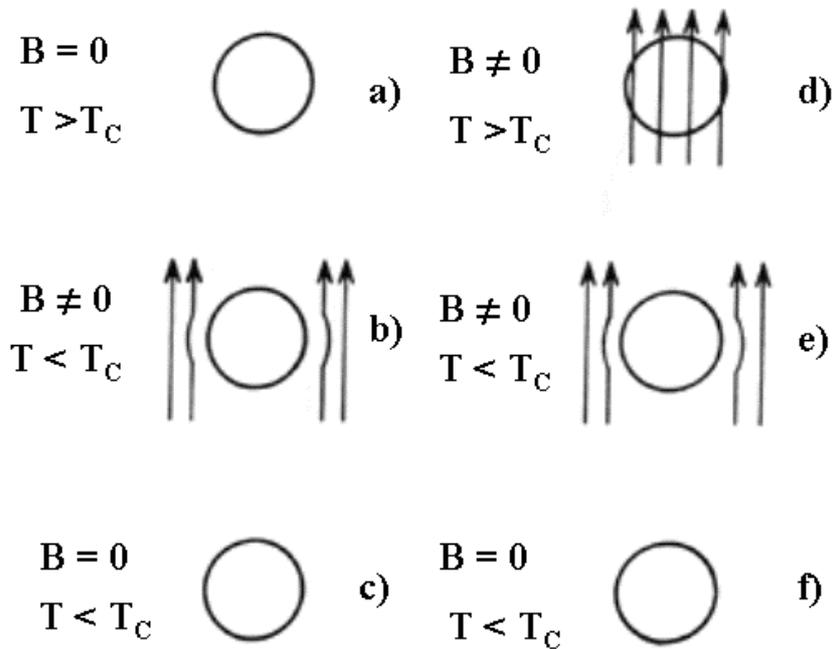
Fue hasta 1933, veintidós años después del descubrimiento de la superconductividad que Fritz Walter Meissner y Rober Ochshenfeld encontraron experimentalmente en un monocristal de estaño inmerso en un campo magnético externo  $\vec{B}$ , que la intensidad del campo cambiaba bruscamente, parecía ser, como si las líneas de fuerza, fueran expulsadas fuera del material superconductor cuando la muestra pasaba por su temperatura de transición  $T_c$  (fig. 1.2).

Llegaron a la conclusión de que en todos los casos, independientemente que la muestra se enfriara dentro o fuera de un campo magnético, la densidad de flujo magnético en un superconductor es cero. A este efecto se le llama “*exclusión de flujo*” o “*efecto Meissner*”. Esto es equivalente a decir que un superconductor se comporta como si tuviera permeabilidad cero o una susceptibilidad diamagnética perfecta, es decir, un material superconductor es un diamagneto perfecto.



**Fig. 1.2.-** De acuerdo a Meissner y Ochsenfeld, un superconductor, se diferencia de un conductor perfecto debido a que tiene inducción magnética cero independientemente de la manera que se haya llegado al estado superconductor.

En la siguiente figura (fig. 1.3) se muestra gráficamente el comportamiento magnético de un material superconductor.



**Fig. 1.3.-** Comportamiento del campo magnético  $\vec{B}$ , en el interior de un material superconductor (es decir, que presenta resistencia eléctrica igual a cero y además el efecto Meissner), al pasar la temperatura de transición.

En la fig. **1.3(a)**, se muestra un material superconductor a temperatura  $T > T_c$  en ausencia de un campo magnético, después éste es enfriado por debajo de su temperatura crítica  $T_c$ , (fig. **1.3(b)**) así que ahora  $T < T_c$ , cuando la muestra alcance su estado superconductor, se le aplica un campo magnético externo  $\vec{B}$ , y por el efecto Meissner-Oschenfeld se inducirán corrientes superficiales en la muestra, las cuales rechazarán las líneas de campo magnético externo. Posteriormente, al suprimir el campo magnético aplicado (fig. **1.3(c)**), las corrientes superficiales desaparecen y el campo magnético en su interior es cero  $\vec{B} = 0$ .

Ahora tenemos un material a la temperatura,  $T > T_c$ , se le aplica un campo magnético externo  $\vec{B}$  y las líneas de campo lo penetran, (fig. **1.3(d)**), posteriormente se enfría por debajo de su temperatura crítica  $T_c$ , de manera que  $T < T_c$  (fig. **1.3(e)**). Por el efecto Meissner-Oschenfeld, se inducirán corrientes superficiales en la muestra de manera que las líneas de campo magnético externas son expulsadas. Finalmente al suprimir el campo externo (fig. **1.3(f)**); Tendremos que las corrientes superficiales desaparecen y que el campo magnético en el interior de la muestra vale cero  $\vec{B} = 0$ , por lo que la muestra ya ha alcanzado su estado superconductor.

De esta manera se demuestra que el campo magnético dentro de un superconductor siempre es cero, contrariamente a los resultados que se obtuvieron en un conductor perfecto.

### **Diamagnetismo Perfecto.**

Para materiales isotrópicos, la relación entre **la magnetización**  $M$  y el **vector de intensidad magnética**  $\vec{H}$ , viene dada por la siguiente ecuación:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - M \quad (1)$$

En donde  $\vec{B}$  es el vector de **densidad de flujo magnético** y  $\mu_0$  es la **constante de permeabilidad en el vacío**. La relación entre  $M$  y  $\vec{H}$  es mediante una constante de proporcionalidad  $\chi_m$  llamada **susceptibilidad magnética**, dada por la siguiente expresión.

$$M = \chi_m \vec{H} \quad (2)$$

Existe también una relación entre  $\vec{B}$  y  $\vec{H}$  que puede ser deducida de las dos ecuaciones anteriores, esto es:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3)$$

Donde ahora  $\mu$  es la **permeabilidad** de la muestra.

Por otro lado la **susceptibilidad**  $\chi$  y la permeabilidad  $\mu$ , que son propiedades intrínsecas de la muestra, se relacionan de la siguiente manera.

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_m) \quad (4)$$

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = (1 + \chi_m) \quad (5)$$

Donde  $\mu_r$  se llama la permitividad relativa y es una cantidad adimensional.

Ahora tomemos la siguiente ecuación,

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + M) = 0 \quad (6)$$

Por las leyes del electromagnetismo, en las fronteras entre un superconductor y otro medio, la componente tangencial de  $\vec{H}$  y la componente normal de  $\vec{B}$  son continuas. Estas características consideran al superconductor como un material magnético de susceptibilidad  $\chi_m = -1$ ; por lo que, el superconductor presenta diamagnetismo perfecto.

Para demostrarlo, tomamos la ecuación (6), para deducir el valor de  $\chi_m$ , ya que en un superconductor  $\vec{B} = 0$  entonces,

$$M = -\vec{H} \quad (7)$$

por lo que al comparar con la ecuación (2) se tiene que

$$\chi_m = -1. \quad (8)$$

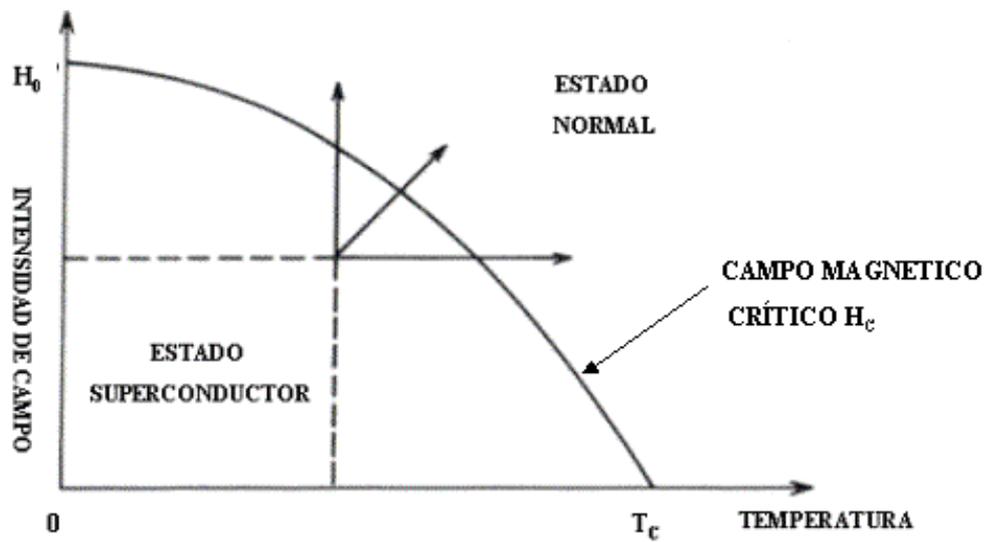
Además para un material superconductor la permeabilidad  $\mu = 0$ , ya que si  $\chi_m = -1$  se obtiene que  $\mu = 0$  ecu.(4).

En el punto 1.3 veremos las diferencias entre superconductores del tipo I y del tipo II y la relación que guardan  $M$  y  $\vec{H}$  en estos materiales [1], [2].

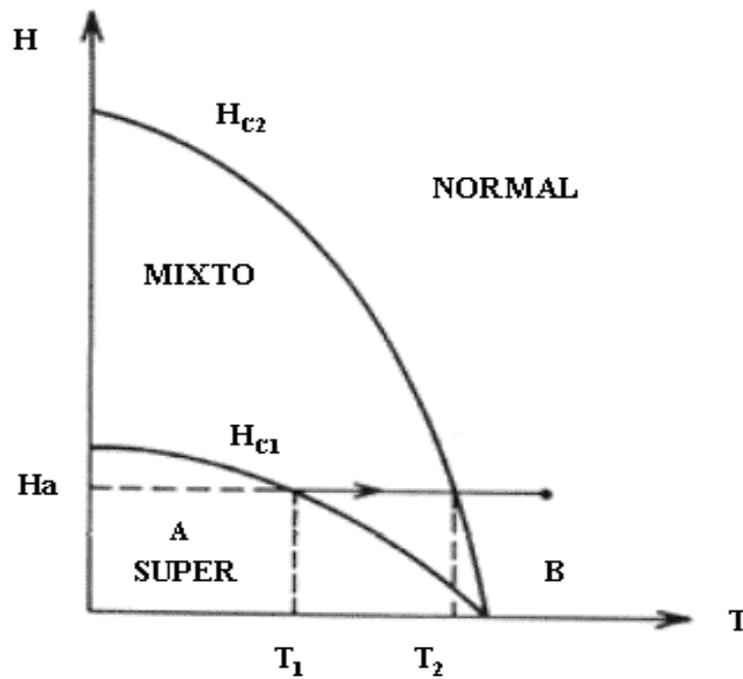
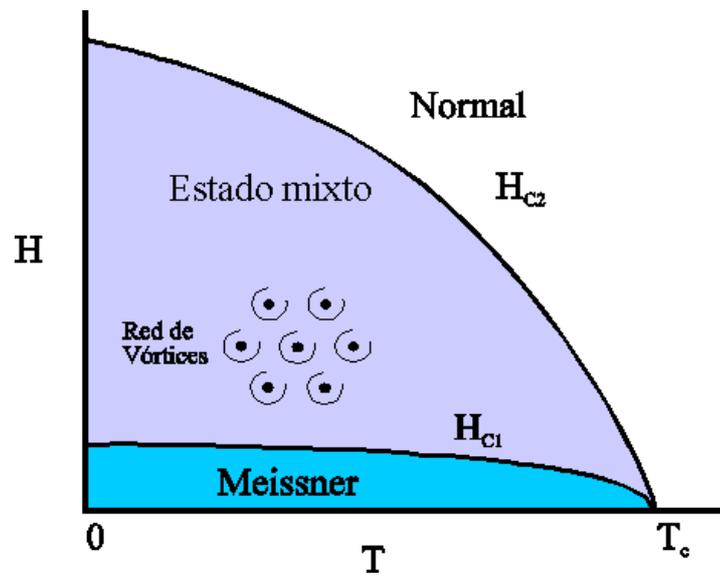
### 1.3 Material Superconductor (Superconductores Tipo I y II)

Un superconductor es un material en el cual cae abruptamente la resistencia eléctrica, cuando el material es enfriado por debajo de cierta temperatura, llamada temperatura crítica  $T_c$  (a diferencia de un conductor perfecto, ya que en este último la resistencia disminuye lentamente al acercarse a dicha temperatura) que es característica de cada material, y es aquella en que tiene lugar la transición del estado normal al estado superconductor, esta temperatura depende hasta cierto punto, de la pureza química y de la perfección cristalina del material en estudio.

La siguiente figura muestra el diagrama de fase para el superconductor, al graficar el campo magnético externo,  $H$  vs  $T$ , donde la curva puede considerarse como la frontera de separación entre los estados termodinámicos normal y superconductor (fig. 1.4 (a) para un conductor del **tipo I**, (b) para un conductor del **tipo II**).



**Fig. 1.4(a).**- Diagrama de fase ( $H$  vs  $T$ ) de un material superconductor **Tipo I**, en términos del campo magnético aplicado y la temperatura. Las regiones que quedan fuera del cuadro que corresponde al estado superconductor, pero que quedan fuera de la zona del estado normal, corresponden al estado intermedio.



**Fig. 1.4(b).**- Diagrama de fase ( $H$  vs  $T$ ) de un superconductor **Tipo II**, en términos del campo aplicado y de la temperatura.

La forma de esta curva es por lo general parabólica y está dada por la ecuación

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (9)$$

Donde  $H_c(T)$  es el campo crítico que depende de la temperatura,  $T$  es la temperatura absoluta y  $T_c$  es la temperatura crítica.

Actualmente se conocen varios tipos de materiales superconductores tales como los metálicos, las aleaciones, orgánicos y los cerámicos o llamados superconductores de alta  $T_c$ , estos se dividen a su vez en, superconductores, del tipo I y del tipo II, los cuales tienen muchas propiedades en común, pero marcadas diferencias en su comportamiento magnético. Las propiedades magnéticas de cualquier material están relacionadas directamente con el comportamiento de los electrones en su interior. Estas propiedades también distinguen a los superconductores del tipo **I** con los del tipo **II**.

### **Superconductores tipo I**

Estos superconductores son elementos puros, tales como el aluminio, el mercurio ó el lantano, en los que, la superconductividad se destruye abruptamente y el material regresa a su estado normal cuando se le aplica un campo magnético externo  $H_a$ , mayor o igual a un campo crítico  $H_c(T)$ , que depende directamente de la temperatura. En la ecuación (9), se aprecia como el campo magnético crítico  $H_c$  es función de la temperatura. De aquí, se tiene que el campo crítico  $H_c$  es cero, cuando el material se encuentra a la temperatura crítica  $T_c$ , esto es,

$$H_c(T_c) = 0$$

En estos superconductores del tipo **I** se presenta el llamado estado intermedio; en una muestra, este estado se da por la coexistencia de fases normales con fases superconductoras, por efectos

estrictamente de la geometría de la muestra. Los primeros que reportaron sobre la existencia del estado intermedio fueron Shalnikov y Meskovsky, quienes, en 1945, 1947 y 1949, realizaron experimentos muy interesantes al respecto.

En electromagnetismo es conocido el fenómeno de la desmagnetización, debido al cual la intensidad de campo magnético  $H$ , en el interior de un cuerpo es un campo desmagnetizante. La forma en que este campo magnético se distribuye depende, en general, de la geometría de la muestra.

## **Superconductores tipo II**

Estos superconductores, en la mayoría de los casos son aleaciones o compuestos a base de óxidos, los cuales satisfacen la ecuación (9), (ya que dentro del material  $\vec{B} = 0$ ) hasta un valor crítico  $H_{c1}$ , a partir del cuál el campo magnético exterior  $H_a$ , penetra parcialmente hasta llegar a un segundo valor crítico  $H_{c2}$  en el cual el campo penetra totalmente y el material regresa a su estado normal. En otras palabras, cuando un material superconductor del tipo II se expone a un campo magnético externo  $H_a$  menor a un primer campo crítico  $H_{c1}$ , esto es,  $0 < H_a < H_{c1}(T)$ , este material tiene un comportamiento similar a los superconductores del tipo I.

Sin embargo, si el campo externo  $H_a$  es mayor que  $H_{c1}$ , y menor que  $H_{c2}$ , tal que,  $H_{c1}(T) < H_a < H_{c2}(T)$ , la superconductividad aún permanece, aunque no por completo, lo que significa que exista un “efecto Meissner incompleto” llamado “estado mixto” o de “vortices” en el cual existen regiones dentro del material que tienen campo y otras que no ( fig.1. 4(b)).

El estado mixto, es una característica intrínseca de los superconductores Tipo II. El superconductor en el estado mixto está atravesado por finos cilindros de material en estado

normal que son paralelos al campo magnético aplicado. El estado mixto, presenta una estructura mucho más fina, comparada con el estado intermedio del los superconductores del tipo I, con una periodicidad de menos de  $10^{-5}$  cm.

Debido a que la susceptibilidad magnética  $\chi$  de un superconductor del tipo I está dada por  $\chi_m = -1$ , la gráfica de  $M$  vs  $B_a$  para un material sometido a un campo externo  $H_{c1}(T) < B_a < H_{c2}(T)$  es como la de la fig. 1.5, en donde si el material es un superconductor del tipo **I**, toda la muestra es superconductora al atravesar  $H_c$  (línea continua) en cambio, si se trata de uno del tipo **II** un campo  $B_a > H_{c1}$  no es suficientemente grande, como para destruir la superconductividad, pero si para inducir un estado mixto del material, (línea a trazos).

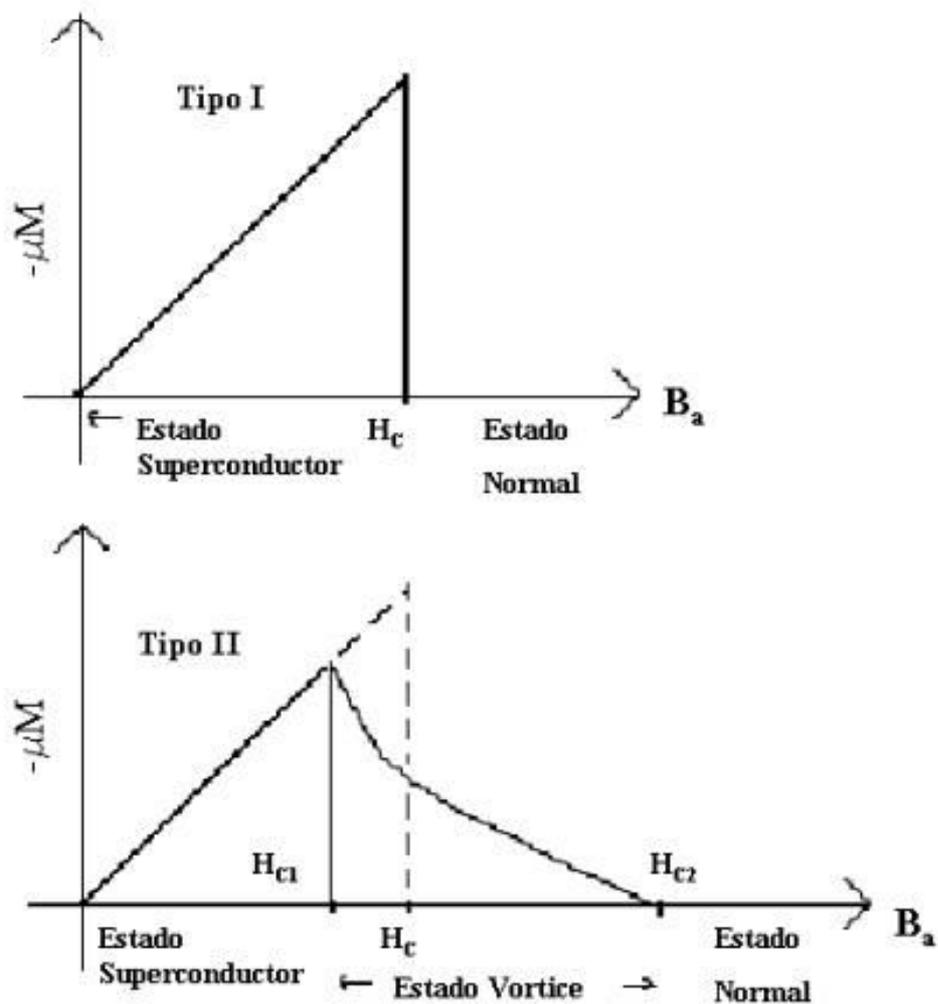


Fig. 1.5.- Relación entre la magnetización  $M$  y el campo magnético  $\vec{B}$  para superconductores del tipo I y tipo II.

## 1.4 Propiedades Electrodinámicas

Durante algún tiempo se pensó que los materiales superconductores eran simplemente conductores perfectos; esto fue consecuencia de la aplicación de la electrodinámica clásica al hecho de que si la resistencia  $R$  es cero, la conductividad  $\sigma$  tiende a infinito.

La relación que guardan la resistencia y la conductividad, viene dada por la siguiente ecuación.

$$R = \frac{l}{A\sigma} \quad (10)$$

En donde  $l$  es la longitud de un alambre y  $A$  es el área de su sección transversal.

Por otro lado, tenemos que la densidad de corriente eléctrica  $\vec{J}$  viene dada por la siguiente relación (ley de Ohm).

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (11)$$

Además por una de las ecuaciones de Maxwell (ley de Faraday), tenemos una relación entre el campo eléctrico  $\vec{E}$  y el campo magnético  $\vec{B}$ ,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (12)$$

En donde  $\vec{B}$  es el vector de densidad de flujo magnético, se observa además que cuando  $\sigma \rightarrow 0$ ,  $\vec{E} \rightarrow 0$  y por lo tanto de la ley de inducción de Faraday, se tiene,

$$\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = 0 \quad (13)$$

Lo cual nos dice que  $\vec{B}$  es constante en el tiempo. Es decir, que si un conductor perfecto se somete a cambios externos de campo magnético, se generan corrientes superficiales o también llamadas “corrientes apantallantes”, que inducen un campo magnético opuesto al aplicado, por lo que no permite que haya cambios en el campo magnético en el interior de la muestra. Las corrientes deben ser superficiales ya que si estuvieran en el interior, inducirían una densidad de campo magnético dentro de la muestra.

Anteriormente se mencionó, que el campo magnético dentro de un superconductor es cero, independientemente de la historia térmica de este, sin embargo, se sabe que el campo magnético no se hace repentinamente cero al encontrarse con un material superconductor, lo que sucede, es que las líneas del campo magnético penetran hasta una pequeña distancia  $\lambda$  llamada longitud de penetración, y el campo se va desvaneciendo gradualmente hasta que  $\vec{B}$  se hace igual a cero.

Además de la existencia del campo crítico  $H_c$ , también existe una corriente crítica  $\vec{I}_c$ , donde por encima de estos valores, el material deja de ser superconductor para volverse normal.

Como veremos en la siguiente sección la longitud de penetración  $\lambda$  es una propiedad característica de los superconductores y aparecen en las ecuaciones que describen las propiedades electromagnéticas de los superconductores, llamadas ecuaciones de London, en honor a los hermanos Fritz y Heinz London.

## 1.5 Ecuaciones de London

La siguiente teoría, se basa en las ecuaciones de un conductor perfecto, además de haberle hecho correcciones a las ecuaciones de Maxwell con el fin de poder explicar el comportamiento diamagnético perfecto

Si tenemos un conductor perfecto, en presencia de un campo eléctrico, los electrones se aceleran de manera uniforme, esto lo podemos escribir por la siguiente ecuación,

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E} \quad (14)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $\vec{v}$  su velocidad,  $e$  su carga y  $\vec{E}$  es el campo eléctrico.

Ahora, cuando se tiene  $n$  electrones por unidad de volumen, que pueden ser acelerados, entonces la densidad de corriente  $\vec{J}$  viene dada por,

$$\vec{J} = ne\vec{v}, \quad (15)$$

De (15) obtenemos  $\vec{v} = \frac{\vec{J}}{ne}$  y sustituyendo en (14), obtenemos que,

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{ne^2\vec{E}}{m} \quad (16)$$

De (16) despejamos  $\vec{E} = \left(\frac{d\vec{J}}{dt}\right)\left(\frac{m}{ne^2}\right)$ , se le aplica el rotacional y se iguala a la ecuación (12)

para obtener,

$$\nabla \times \left(\frac{\delta\vec{J}}{\delta t}\right) = -\left(\frac{ne^2}{m}\right)\frac{\delta\vec{B}}{\delta t} \quad (17)$$

Tomando la ley de Ampere, tenemos,

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{d\vec{D}}{dt} \quad (18)$$

Ahora suponemos que los campos varían muy lentamente, lo que implica que la corriente de desplazamiento  $\frac{d\vec{D}}{dt}$  es muy pequeña comparada con la densidad de corriente  $\vec{J}$ .

Esto es  $\frac{d\vec{D}}{dt} \ll \vec{J}$ , entonces se tiene que,

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} \quad (19)$$

Por lo que al sustituir  $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}$  en la ecuación (17) obtenemos,

$$\nabla \times \nabla \times \left(\frac{\delta\vec{H}}{\delta t}\right) = -\left(\frac{ne^2}{m}\right)\frac{\delta\vec{B}}{\delta t} \quad (20)$$

Tomemos ahora el criterio de que mientras las corrientes en la muestra afectan al vector de densidad de flujo magnético  $\vec{B}$ , estas no afectan al vector de intensidad de campo magnético

$\vec{H}$ , por lo que dentro de la muestra, podemos considerar que  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ ;  $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0}$ ,

$\frac{d\vec{H}}{dt} = \frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right)$  y si rescribimos la ecuación (20), tenemos,

$$\nabla \times \nabla \times \left( \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right) = -\mu_0 \left( \frac{ne^2}{m} \right) \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (21)$$

La siguiente identidad pertenece al cálculo vectorial, para cualquier campo  $\vec{F}$ ,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{F} = \nabla (\nabla \cdot \vec{F}) - \nabla^2 \vec{F}$$

Aplicando esta identidad a la ecuación (21) y recordando la ecuación de Maxwell, que nos dice que no hay polos magnéticos aislados, o en otras palabras no existen monopolos magnéticos, esto es  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ , por lo tanto,

$$\nabla \times \nabla \times \left( \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right) = \nabla (\nabla \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \left( \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right)$$

Como  $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ , entonces,

$$\nabla^2 \left( \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right) = \mu_0 \left( \frac{ne^2}{m} \right) \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad (22)$$

Esta ecuación, es la ecuación diferencial que debe satisfacer  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$  para el estado superconductor.

Considerando que la densidad de flujo magnético fuera del conductor es  $\vec{B}_a$  y  $\vec{X}$  es la dirección normal a la superficie, la ecuación (22) se reduce a una ecuación del tipo escalar ya que el campo  $\vec{B}$  es uniforme y tiene solo una dirección.

$$\frac{\delta^2}{\delta x^2} \left( \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \right) = \frac{\mu_0 n e^2}{m} \frac{\delta \vec{B}}{\delta t},$$

por lo que la solución general a la ecuación (22) tiene la forma,

$$\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}(\vec{X}) = A e^{-\sqrt{\frac{\mu_0 n e^2}{m}} \cdot x} + C e^{\sqrt{\frac{\mu_0 n e^2}{m}} \cdot x} \quad (23).$$

La solución exponencial creciente no tiene significado físico, ya que violaría el principio de conservación de la energía, por lo mismo la descartamos. Por otro lado la constante A se elige

de modo que nos de el valor de la  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$  cuando  $\vec{X}$  vale cero, entonces la solución particular de

la ecuación (22) es,

$$\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = \frac{\delta \vec{B}_a}{\delta t} e^{-\sqrt{\frac{\mu_0 n e^2}{m}} \cdot x} \quad (24),$$

donde  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$  depende solo de  $\vec{X}$  y nos da la densidad de flujo a una distancia  $\vec{X}$  dentro de la

muestra a partir de la superficie de la misma y  $\frac{\delta \vec{B}_a}{\delta t}$  es el valor de  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$  en la superficie externa,

fuera de la muestra. A la constante  $\sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}}$ , que tiene dimensiones de longitud, se le conoce

como profundidad de penetración de London  $\lambda_L$ , esto es,

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}}$$

Por lo que la ecuación (24) se puede escribir como,

$$\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = \frac{\delta \vec{B}_a}{\delta t} e^{-\frac{x}{\lambda_L}}$$

La cual nos dice que los cambios en la densidad de flujo magnético decaen exponencialmente conforme penetramos en la muestra, de manera que a una distancia mayor que  $\lambda$  el campo magnético tiene un valor constante, el cual no cambia, a pesar de lo que ocurra con el campo fuera de la muestra. Esto es, en todo punto en el interior de la muestra  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = 0$ .

Como vimos, esta teoría se basa en las leyes del electromagnetismo clásico y no describe propiamente el comportamiento de  $\vec{B}$ , si no el de  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$ , por lo que mas bien explica el comportamiento de un conductor perfecto y no el comportamiento de un superconductor, sin embargo fue a raíz de esta teoría, que Fritz y Heintz London se inspiraron para desarrollar su propia teoría.

Ellos pensaron que si la ecuación (22) describe el comportamiento para  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$ , de igual manera podría describir el comportamiento para  $\vec{B}$  y de igual manera tendría un decaimiento exponencial dentro de la muestra. Hicieron correcciones a la densidad de corriente  $\vec{J}$ , de manera que se compone de tres partes, una supercorriente  $\vec{J}_S$ , una corriente disipativa  $\vec{J}_{Dis}$  y una corriente de desplazamiento  $\vec{J}_{Desp}$ . De manera que,  $\vec{J} = \vec{J}_S + \vec{J}_{Dis} + \vec{J}_{Desp}$

Las corrientes disipativa y de desplazamiento satisfacen las leyes de la electrodinámica

clásica, esto es,

$$\vec{J}_{Dis} = \sigma \vec{E}, \quad \vec{J}_{Desp} = \frac{\delta \vec{D}}{\delta t}$$

Estas corrientes están asociadas por medio de la conductividad  $\sigma$  y el vector de desplazamiento  $\vec{D}$  y ambos se asocian con los electrones normales, por esta razón, en una

muestra superconductor, las corrientes disipativa y la de desplazamiento son despreciables en comparación con la supercorriente, ya que la conductividad no se lleva a cabo por los electrones normales, como es el caso de los conductores metálicos.

Sencillamente en la teoría de London, lo que se hace, es remplazar  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$  por  $\vec{B}$  y la profundidad de penetración  $\lambda$ , Por lo que las ecuaciones de London quedan como,

$$\vec{J} = \vec{J}_S + \vec{J}_{Dis} + \vec{J}_{Desp} \quad (25)$$

$$\vec{J}_{Dis} = \sigma \vec{E} \quad (26)$$

$$\nabla \times \vec{J}_S = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (27)$$

$$\frac{\delta \vec{J}_S}{\delta t} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E} \quad (28)$$

Haciendo el mismo análisis, la ecuación (27) y la ley de Ampere  $\vec{J}_S = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B}$ , nos lleva a

la siguiente ecuación,

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (29)$$

Que no es más que la ecuación (22) donde se ha sustituido  $\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$  por  $\vec{B}$ .

Si se considera nuevamente el caso de la frontera plana de un superconductor en un campo magnético uniforme y paralelo a su frontera. Supóngase que la densidad de flujo aplicada es  $\vec{B}_a$ , y la dirección normal a su frontera se da en la dirección  $\vec{X}$ . Entonces la ecuación (29) se reduce a,

$$\frac{\delta^2 \vec{B}}{\delta x^2} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad (30)$$

Y su solución es,

$$\vec{B}(x) = \vec{B}_a e^{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)} \quad (31)$$

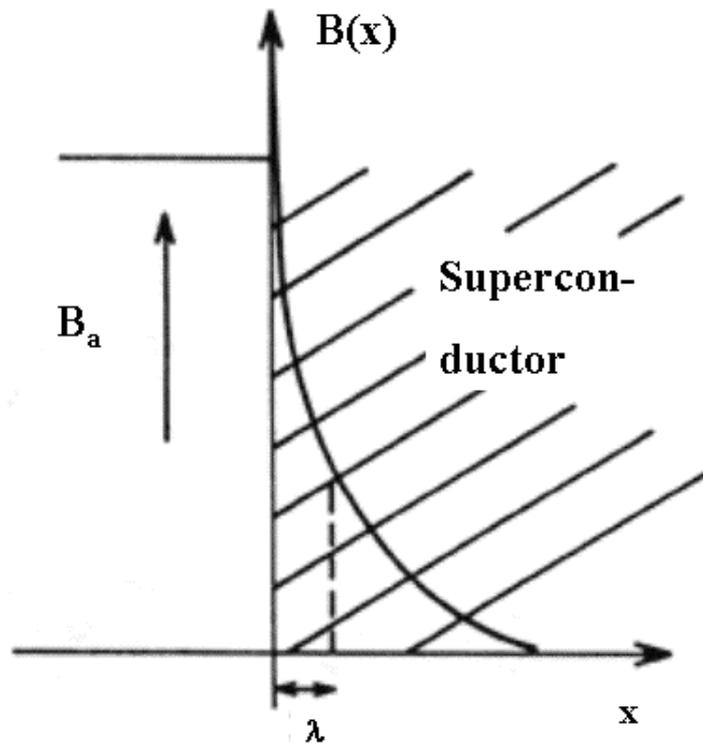
Lo cual nos indica, que efectivamente el campo  $\vec{B}$  decae exponencialmente a medida que penetra dentro del superconductor. Por esta razón se tiene que  $\vec{B} = 0$  en el interior del superconductor. Con esto, la teoría introduce los resultados experimentales obtenidos por Meissner y Ochsenfeld.

Esta teoría es una aproximación del fenómeno real de la superconductividad, ya que se ha demostrado que para valores de profundidad de penetración  $\lambda$  predichos por esta teoría, experimentalmente se han obtenido valores mayores para diferentes materiales superconductores hasta en un factor de dos o más.

Actualmente se sabe que la profundidad de penetración depende de la temperatura y una buena aproximación es la siguiente ecuación que describe su comportamiento.

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}$$

Donde  $\lambda_0$  es la profundidad de penetración a la temperatura de cero absoluto,  $T$  es la temperatura y  $T_c$  es la temperatura crítica de la muestra. Sin embargo, para fines prácticos y hablando de muestras volumétricas, la profundidad de penetración en un superconductor es tan pequeña comparada con el espesor de la muestra, que podemos considerar que el campo magnético cae abruptamente a cero a partir de la superficie de la muestra. fig.7.



**Fig. 1.6.-** Cuando el campo magnético  $\vec{B}_a$  intenta penetrar al superconductor, éste genera corrientes eléctricas superficiales que producen un campo magnético que se opone a  $\vec{B}_a$ , cancelándolo en el interior del superconductor, después de una distancia de la superficie del material que es, típicamente, del orden de un ángstrom, llamada profundidad de penetración  $\lambda$ .

## 1.6 Propiedades Termodinámicas

Veamos que pasa para los superconductores del tipo I. La transición de fase es función del campo magnético y de la temperatura, por lo cual la función termodinámica mas apropiada es la energía libre de Gibbs (por unidad de volumen)

$$G = U - TS \quad (32)$$

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

$$dG = dU - TdS - SdT \quad (33)$$

y además la primera ley de la termodinámica establece,

$$dU = dW + TdS \quad (34)$$

donde  $dW$  es el trabajo magnético hecho (por unidad de volumen) por el campo magnético aplicado, cuando cambia de  $H_a$  a  $H_a + dH_a$  (suponiendo el volumen constante), para un cilindro largo  $H_a = \mu_0 H$ , y el trabajo magnético es

$$dW = -\mu_0 M dH \quad (35)$$

Sustituyendo la ecuación (35) en la (34) e igualando con (33), se tiene,

$$dG = -\mu_0 M dH - SdT \quad (36)$$

En el campo crítico  $H_c(T)$  se espera que el estado normal (N) y el superconductor (S) se encuentren en equilibrio, por lo cual sus energías libres de Gibbs deben ser iguales.

Calculemos primero  $G = G_S$  para el estado superconductor, donde  $M = -H$ ,

$$G_S(\vec{H}, T) = G_S(0, T) - \int_0^H \mu_0 M dH' = G_S(0, T) + \int_0^H \mu_0 H' dH' = G_S(0, T) + \frac{\mu_0 H^2}{2} \quad (37)$$

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

esto es,

$$G_N(H, T) = G_N(0, T) \quad (38)$$

Igualando las energías libres de Gibbs, para el estado superconductor y el estado normal

$G_S(H_c, T) = G_N(H_c, T)$ , obtenemos,

$$G_N(0, T) - G_S(0, T) = \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \quad (39)$$

Donde el lado derecho representa la energía ganada al ir del estado normal al estado superconductor, por lo cual se observa que  $G_N > G_S$

Si se calcula la diferencia de entropía. Para un campo y una presión constante, se obtiene,

$$S = -\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{p,H} \quad (40)$$

entonces

$$\Delta S = S_N - S_S = -\frac{\mu_0}{2} \left(\frac{dH_c^2}{dT}\right) = -\mu_0 H_c \left(\frac{dH_c}{dT}\right) \quad (41)$$

A la temperatura crítica,  $\vec{H}_c = 0$ , lo que implica que el cambio en la entropía al ir del estado normal al estado superconductor es cero.

Para una temperatura  $0 < T < T_c$  vemos que  $\frac{d\vec{H}_c}{dT} < 0$ , entonces la entropía es menor en el estado superconductor que en el estado normal, lo cual implica que el estado superconductor es más ordenado.

Si  $\vec{H} = 0$ , se puede escribir el calor específico como

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{H=0} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H=0} \quad (42)$$

Y por lo tanto la diferencia en el calor específico entre el estado superconductor y el estado normal, cuando hay campo aplicado es,

$$\Delta C = C_S - C_N = \frac{\mu_0 T}{2} \left(\frac{d^2 H_c^2}{dT^2}\right) = \mu_0 T \left[ H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 \right] \quad (43)$$

Se puede ver que  $\Delta C = 0$  para  $T = 0$ . Sin embargo, en  $T = T_c$  se tiene que el primer término de la ecuación (43) se hace cero ya que para esta temperatura  $H_c = 0$  y por lo tanto el calor

específico en el estado superconductor es mayor que el correspondiente al estado normal, al anularse el primer termino se tiene,

$$(C_s - C_n)_{T_c} = \mu_0 T_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2 \quad (44)$$

y como el segundo termino nos dice que,  $\frac{dH_c}{dT} > 0$  esto implica que hay una discontinuidad en el calor específico a la temperatura crítica  $T_c$ , (fig. 1.7).

La ecuación (44) se le llamada formula de Rutgers, y predice el valor de la discontinuidad en el calor específico en un superconductor a la temperatura de transición  $T_c$ .

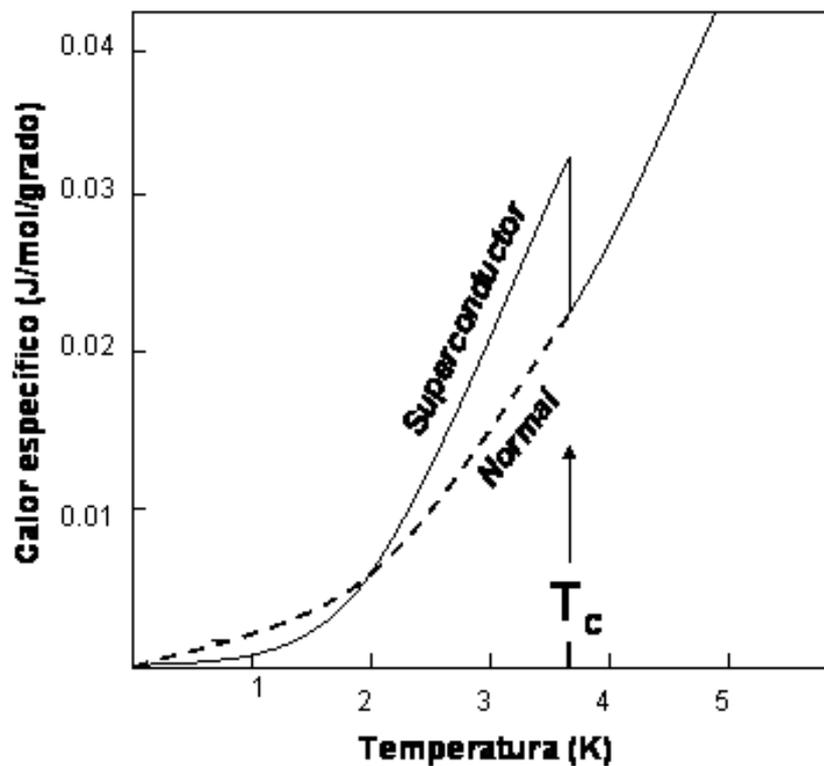


Fig. 1.7.- Calor específico en función de la temperatura (discontinuidad)

La ecuación (44), proporciona la diferencia entre los calores específicos del estado superconductor y del estado normal en ausencia de campo magnético aplicado, para una transición de segundo orden, ya que la cantidad  $\frac{dH_c}{dT}$  no depende de si hay o no, campo magnético aplicado. En cambio la ecuación (43) es la diferencia entre los calores específicos en presencia de un campo magnético aplicado para una transición de primer orden.

## 1.7 Teoría BCS

La teoría BCS, es una teoría cuántica y por tanto microscópica de la superconductividad, llamada así en honor a J. Bardeen, L. Cooper y J.R. Schrieffer, quienes en 1957 la propusieron y por la cual recibieron el premio Nóbel de Física en 1972. Esta teoría microscópica fue la primera en explicar de manera detallada y cuantitativa, muchas de las propiedades elementales de los materiales superconductores tradicionales (tipo I) de baja temperatura crítica, (por debajo de 23K). La teoría BCS afirma que los electrones que fluyen a través de un superconductor se agrupan en pares, llamados pares de Cooper debido a la mediación de los fonones (modos normales de vibración de la red cristalina). En 1950 Frohlich demostró que la interacción electrón-fonón es capaz de acoplar un par de electrones de manera parecida a si estos tuvieran una interacción atractiva. El proceso de interacción electrón-fonón es visto como un proceso de colisión en donde se conservan la energía y el momento, esto es si un electrón colisiona y emite un fonón tendremos:

$$p_1 = p_1' + q \quad (45)$$

En donde  $p_1$  es el momento antes de la dispersión,  $p_1'$  es el momento después de la dispersión y  $q$  es el momento del fonón cuya magnitud esta dada por  $q = \frac{h\nu_q}{s}$  con  $\nu_q$  la frecuencia del fonón y  $s$  la velocidad del sonido;

Simultáneamente a la emisión del fonón, se absorbe esta vez por otro electrón con momento inicial  $p_2$ , de manera que:

$$p_2 + q = p_2' \quad (46)$$

Al sumar las ecuaciones (45) y (46) obtenemos  $p_1 + p_2 = p_1' + p_2'$ , lo cual demuestra que el momento se conserva entre el estado inicial y final, de igual manera sucede con la energía, sin embargo para estados intermedios esto no se satisface debido a que existe una incertidumbre asociada a la energía, lo cual impide hablar de su conservación, ya que por el principio de incertidumbre sabemos que  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$  y si  $\Delta t$  es muy pequeña, entonces tendremos una gran incertidumbre en la energía. Sin embargo se ha visto que el estado de menor de energía ocurre cuando todos los electrones tienen un cambio en su momento de la forma  $\Delta p = \frac{m\hbar\nu_L}{p_f}$ , donde  $\nu_L$  es la frecuencia promedio de los fonones y  $p_f$  es el momento de los electrones que tienen la energía de Fermi (La **Energía de Fermi** es la energía a la que se encuentran los electrones a la temperatura de cero Kelvin), además de tener en cuenta que los electrones que forman el par tienen momento y espín opuestos.

La interacción atractiva entre los dos electrones se superpone a la repulsión coulombiana y el par de electrones deja una estela al moverse a través de la red cristalina, esta estela es aprovechada por los pares siguientes como camino a través de la red cristalina, evitando colisiones con otras partículas, lo que obstaculizaría el flujo y generaría resistencia eléctrica (como ocurre con los conductores normales). La teoría BCS consiste en la solución de la ecuación de Shroedinger para el caso de los pares de Cooper. Usa un solo parámetro que representa la energía con que los dos electrones (en cada sistema particular) se atraen para formar el par de Cooper. Algunas de las propiedades más conocidas de los superconductores que la teoría BCS explica, son las siguientes:

**Resistencia cero.** Los superconductores no presentan resistencia al paso de corriente eléctrica, ya sea directa o alterna de baja frecuencia cuando se encuentran por debajo de su temperatura crítica.

**Propiedades ópticas.** En un superconductor, la reflexión y la absorción de radiación en el espectro visible no se ve alterada por el estado en el que se encuentre, normal o superconductor.

**La estructura cristalina no cambia con la transición de fase.** Se ha observado por estudio de rayos X que la estructura de la red de los superconductores no cambia ni en simetría ni en dimensiones espaciales, al cambiar del estado normal al estado superconductor y viceversa.

**El calor específico electrónico *cambia* del estado normal al superconductor.** El calor específico para un metal normal a bajas temperaturas está dado por,

$$C_n = A \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 + \gamma T, \quad (47)$$

Calor específico = Contribución de la red + Contribución de los estados de conducción

donde  $A$  es una constante para cualquier metal,  $\Theta$  es la temperatura de Debye de la red y  $\gamma$  es la constante de Sommerfeld, la cual es una medida de densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi. El primer término se refiere al calor específico de la red y el segundo al de los estados de conducción.

Cuando un superconductor es enfriado por debajo de su temperatura crítica en ausencia de campos magnéticos, ocurren dos cosas: la primera, es que hay un cambio significativo en el

valor del calor específico en  $T = T_c$  y no hay calor latente de transición, lo que muestra que se trata de una transición de segundo orden; y segundo, para muy bajas temperaturas el calor específico está dado por,

$$C_s = A \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 + a e^{-\frac{b}{kT}} \quad (48)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes y  $k$  es la constante de Boltzman. El valor de  $A$  es el mismo para ambos estados, lo que confirma que el calor específico de la red tampoco cambia, sin embargo la contribución de los electrones de conducción es diferente; lo cual implica que en el estado superconductor está involucrado algún cambio fuerte en los electrones de conducción.

**Efecto isotópico.** En 1950, Maxwell, e independientemente Reynolds, Serin, Wright y Nesbitt descubrieron que para distintos isótopos de un mismo elemento se obtenían diferentes temperaturas críticas, en algunos casos, la temperatura crítica resulta ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa isotópica  $M$ . Por tanto el papel que desempeña la red (aún cuando esta se conserva en ambos estados), en la manifestación de las propiedades superconductoras se debe a la dependencia entre la temperatura crítica y la frecuencia con que la masa del átomo oscila en la red.

**El efecto Meissner-Ochsenfeld.** Una de las propiedades fundamentales de la superconductividad es el efecto Meissner-Ochsenfeld, el cual, como ya se mencionó consiste en que, una muestra en su estado superconductor no permite la existencia de campo magnético en su interior.

## Capítulo 2

### Estructura cristalina del $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ (Ru:1212)

#### 2.1 Antecedentes: Superconductores de alta $T_c$

En 1986 J. C. Bednorz y K. A. Müller [1] descubren que el compuesto formado con la estequiometría  $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$  presenta una transición superconductor alrededor de los 30 K. Dicha temperatura superaba por más de 7.5 K a cualquier otro compuesto superconductor conocido hasta esa fecha. A raíz de este descubrimiento se inicia una serie de descubrimientos importantes. En 1987 el Dr. Paul Chu y su grupo de la Universidad de Houston, Texas, descubrieron que la  $T_c$  del compuesto  $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$  podría ser incrementada a 57 K si se le aplicaba presión externa. Este incremento en la  $T_c$ , motivo al grupo del Dr. Chu a buscar una nueva alternativa para inducir presión. Esto lo logro a través de sustituciones químicas en el compuesto, en este caso sustituyendo los iones de Lantano (La) por iones de Itrio (Y). El compuesto obtenido se denominó YBaCuO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ) también llamado 123 [2], con una temperatura crítica  $T_c = 93\text{K}$ . Este descubrimiento causó un gran impacto en la comunidad científica mundial, pues la barrera impuesta por el uso de helio e hidrogeno líquido había sido traspasada. Para 1988 se sintetizó el material  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\gamma}$  con una temperatura de transición  $T_c$  de 110K [3]. Posteriormente se obtuvo el material  $\text{TlBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{12-\gamma}$  con una  $T_c$  de 125K [4], lo cual hizo pensar, que el aumento de la temperatura de transición  $T_c$  se debía al incremento del número de planos de Cu-O<sub>2</sub>, característicos de estos compuestos, separados por iones divalentes y trivalentes. La conductividad en el estado normal es anisotrópica, con mayor conductividad en la dirección de los planos que en la dirección transversal, por lo que

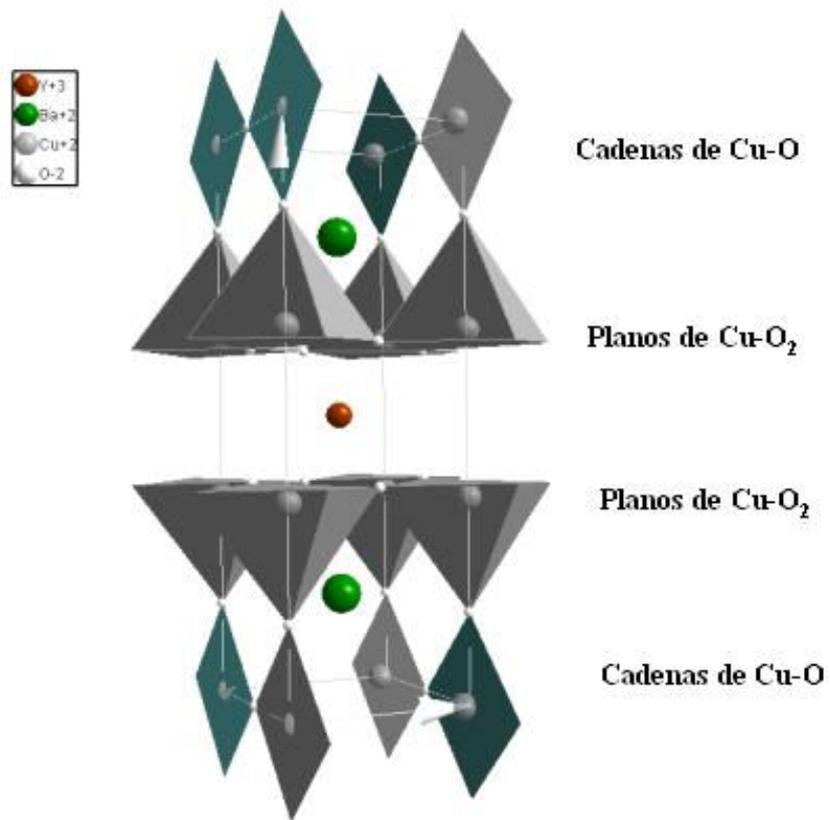
se cree que la superconductividad se genera en estos planos. En 1991 se obtuvo el compuesto,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+2+\gamma}$ , por el método de reacción en estado sólido y a alta presión (50Kbar), alcanzando una  $T_c$  de 164 K, que actualmente es el record en temperatura alcanzada [5].

## 2.2 Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y:123)

En 1987 se sinterizó el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , (Y:123), conocido como “YBaCuO”, este se descubrió al reemplazar el lantano (La) por el itrio (Y) en el compuesto de Ba-La-Cu-O, lo que se observó fue un incremento en la  $T_c$  ( 93K ). Éste fue el primer compuesto descubierto que tenía una temperatura de transición superconductor por arriba de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido [2].

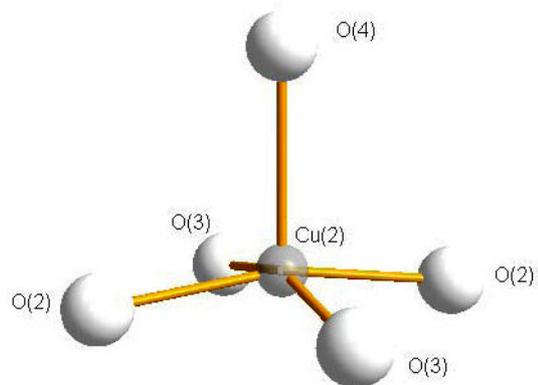
La estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y:123) esta constituida por una triple perovskita con deficiencia de oxígeno,  $A_3B_3O_{9-x}$ . donde los iones de “Y” y “Ba” son los cationes centrales *A* y los iones de Cu los cationes *B*. En el plano de los iones de “Y” no se observan iones de oxígeno y tampoco a lo largo del eje *a* en el plano basal, de ahí que se les considere como cadenas de Cu-O, sobre el eje *b* (fig. 2.1). Las cuales a su vez sirven como reserva de carga, ya que estas cadenas proveen de portadores de carga a los planos de Cu-O<sub>2</sub> que es en donde se lleva a cabo el fenómeno de la superconductividad.

En esta estructura, los iones de Cu(1) se coordinan con cuatro iones de oxígeno en una configuración cuadruplanar (CuO<sub>4</sub>), compartiendo esquinas para formar cadenas a lo largo del eje *b*. Mientras que los iones de Cu(2) se coordinan con cinco oxígenos (CuO<sub>5</sub>) para formar pirámides de base cuadrada compartiendo esquinas, para formar planos ondulados o corrugados en el plano *a-b* (planos de Cu-O<sub>2</sub>), (fig.2.2).



**Fig. 2.1.-** Estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para  $\delta=0$ , la fase ortorrómbica muestra los planos de Cu-O<sub>2</sub>; y las cadenas de Cu-O a lo largo del eje b.

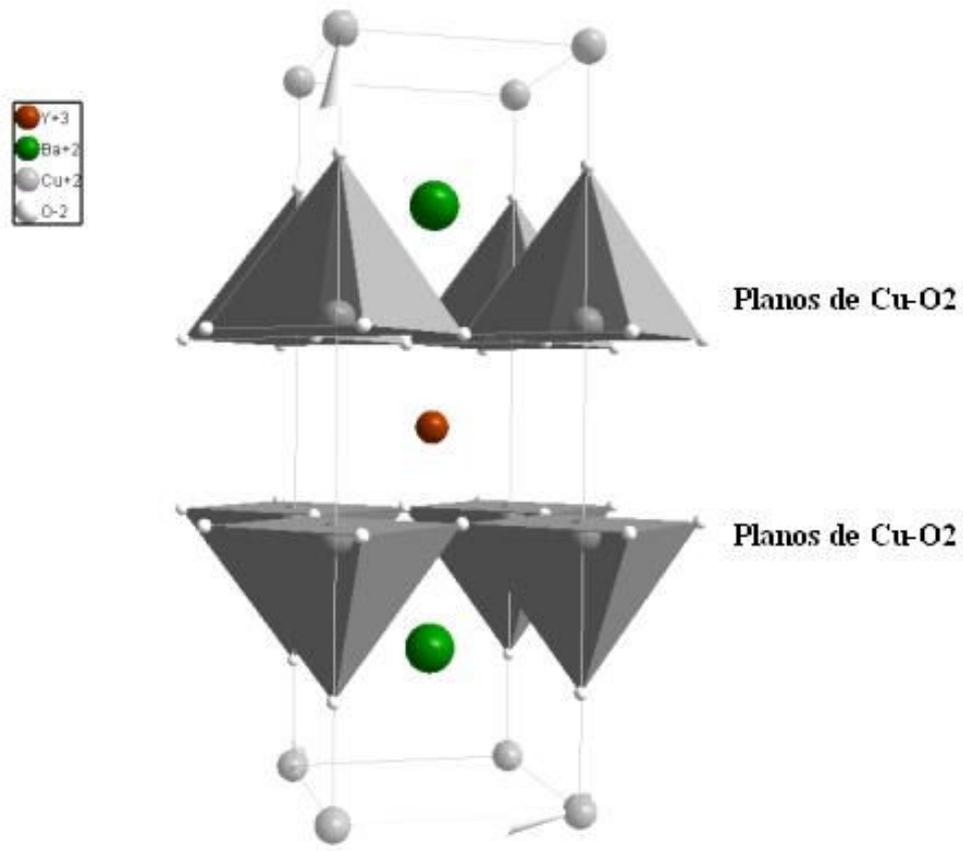
### Coordinación del Cu(2)



**Fig. 2.2.-** Coordinación para del átomo de cobre, planos de Cu-O<sub>2</sub>

La fase de la estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depende del contenido de oxígeno.

Para  $\delta = 0$ , la fase es ortorrómbica ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), (fig. 2.1) pero si el contenido de oxígeno se reduce (esto es,  $\delta$  se incrementa), la estructura experimenta una transición de fase, a simetría tetragonal ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) (fig. 2.3) [6].



**Fig. 2.3.-** Estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para  $\delta=1$ , fase tetragonal, no muestra iones de oxígeno a lo largo del eje a y b.

## 2.3 Efectos de las sustituciones catiónicas en los sitios de itrio, bario y cobre del compuesto Y:123

### a) *Sustituciones de Y por tierras raras:*

Los lantánidos son un grupo de elementos químicos que pertenecen al periodo seis de la tabla periódica, también se les llama tierras raras, debido a que se encuentran en forma de óxidos. Estos se localizan desde el número atómico 57 hasta el 71: cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promecio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Es importante mencionar que el lantano (La) no es tierra rara ya que no tiene electrones ocupando ningún orbital f, mientras los otros 14 elementos restantes tienen parcial o totalmente llenos este último orbital, ya que van desde 2 hasta 14 electrones en el orbital 4f; todos estos elementos son muy parecidos químicamente entre sí, ya que tienen un estado de oxidación estable de +3 al igual que el itrio (Y). Otra característica que presentan las tierras raras es, que con el aumento su número atómico el radio iónico disminuye ligeramente (desde 1.18 Å para el La hasta 0.97 Å para el Lu), similar al radio iónico del itrio (1.015 Å). Por otra parte, se sabe que la mayoría de las tierras raras son fuertemente paramagnéticas a excepción del  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  que no tienen electrones en el orbital 4f, y del  $\text{Yb}^{2+}$  y  $\text{Lu}^{3+}$ , que tiene el nivel 4f completo.

En los compuestos del tipo  $\text{Y}_{1-x}\text{R}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , se sabe que la sustitución de itrio por tierras raras forman la fase R:123 (R= tierra rara) a excepción de Ce y Tb, debido a su estado preferentemente tetravalente 4+. El Lu no puede sustituir completamente al Y, probablemente porque es muy pequeño, pero este, si puede ser incorporado junto con sustituciones en pequeñas cantidades de Sr por Ba [6].

Por otra parte, muchos reportes indican que no es posible hacer una fase pura de La:123, en atmósfera de aire. Para  $R = \text{La}, \text{Pr}$  y  $\text{Nd}$ , pueden suceder algunas sustituciones de  $R$  en los sitios de  $\text{Ba}$ , pero esta tendencia disminuye con el decrecimiento del tamaño del radio iónico del lantánido [6]. Los valores de  $T_c$  que se reportan para  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , están por arriba de los 90 K, excepto para  $R = \text{Pr}$  que es reportado como no superconductor [6], [23-25], sin embargo se ha encontrado que para monocristales crecidos por el método de zona flotante el  $\text{Pr}$  muestra superconductividad por debajo de 80K [23]. En la mayoría de los artículos reportan que el valor de  $T_c$  no cambia para sustituciones de  $\text{Y}$  por  $R$ , pero algunos autores han encontrado que el valor de la  $T_c$  disminuye ligeramente con la disminución del tamaño del radio iónico [6], [22].

*b) Sustituciones de Y por Gd:*

Estudios de magnetización en la fase  $\text{Gd}:123$  a 4.2 K indican la coexistencia de una fase magnética y superconductor. El orden antiferromagnético se observa para temperaturas por debajo de  $T_M = 2.24$  K. Ambas estructuras, la ortorrómbica y la tetragonal, se observan en la fase  $\text{Gd}:123$  a  $T_M = 2.24$  K. Por arriba de 100 K, la susceptibilidad magnética de la estructura tetragonal no superconductor de la fase  $\text{Gd}:123$  es dominada por el paramagnetismo de  $\text{Gd}$  [6].

*c) Sustituciones de Ba por Sr:*

El grupo IIa tiene un radio iónico de: ( $\text{Mg}$ ) 0.8 Å, ( $\text{Ca}$ ) 1.12 Å, ( $\text{Sr}$ ) 1.25 Å y ( $\text{Ba}$ )1.42 Å, Para sustituciones parciales de  $\text{Sr}$  por  $\text{Ba}$  en el sistema  $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ , los parámetros de la celda unitaria y la  $T_c$  decrecen con el incremento en el contenido de  $\text{Sr}$ . Cuando se sustituye completamente  $\text{Sr}$  por  $\text{Ba}$ , el  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YSCO), solo puede ser preparado a altas presiones del orden de 7 Gpa. A presión atmosférica la fase pura solo se puede estabilizar por la introducción de cationes en los sitios de  $\text{Cu}(1)$  [ 6 ].

## 2.4 Antecedentes sobre el compuesto superconductor $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$

### (Ru:1212)

La coexistencia de superconductividad de alta temperatura crítica y el orden ferromagnético, ha sido uno de los principales problemas de la física de materia condensada, ya que estos fenómenos siempre se encuentran en competencia entre sí, interaccionando por la vía electromagnética. En 1956 Ginzburg [7] indicó que esta interacción suprime la superconductividad y que el estado superconductor no puede coexistir con el orden magnético. En los superconductores del tipo I, los momentos magnéticos locales, pueden llegar a romper los espines de los pares de Cooper y con esto suprimir por completo la superconductividad, fenómeno llamado rompimiento de pares, es más, la superconductividad, se suprime con el 1% de impureza magnética.

En 1976, comienza el estudio de los materiales superconductores magnéticos, con el descubrimiento de los superconductores magnéticos a baja temperatura. ( $T_c \approx 2 \text{ K} - 15 \text{ K}$ ) y el estado antiferromagnético (AMF) con una temperatura ( $T_N < 1 \text{ K}$ ). La formación del estado ferromagnético (FM), lleva finalmente a la destrucción del estado superconductor (SC).

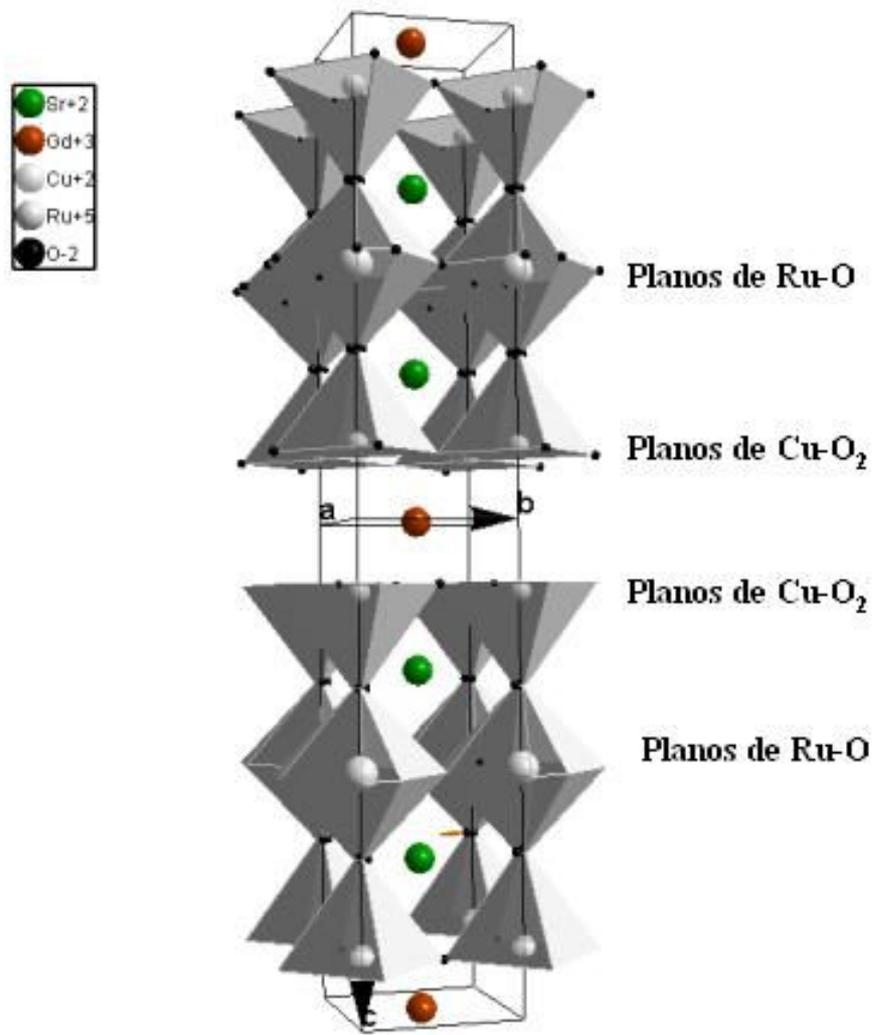
Debido a que las propiedades físicas de los rutenatos  $\text{Sr}_{1+x}\text{Ru}_x\text{O}_{3x+1}$  son muy interesantes, numerosas investigaciones tanto teóricas como experimentales, se han orientado a su estudio, reportando que la variación de las propiedades magnéticas en los rutenatos, está relacionada a la diferencia del número de planos de  $\text{Ru-O}_{(x)}$  en la estructura cristalina.[8-9].

En 1995, Bauernfeind *et al*, reportaron por primera vez la síntesis por medio de reacción en estado sólido a presión atmosférica, del sistema

$\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ , Ru:1212 y  $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$ , Ru:1222, en donde Ln = Sm, Eu y Gd, los cuales están formados por planos de Cu-O<sub>2</sub> y capas de RuO<sub>2</sub>. De igual manera, Onno confirmó la superconductividad en el Ru:1212 y detectó una fuerte señal magnética por debajo de los 100 K en el  $\text{RuSr}_2\text{Sm}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , que atribuyó a fases magnéticas secundarias. [8]

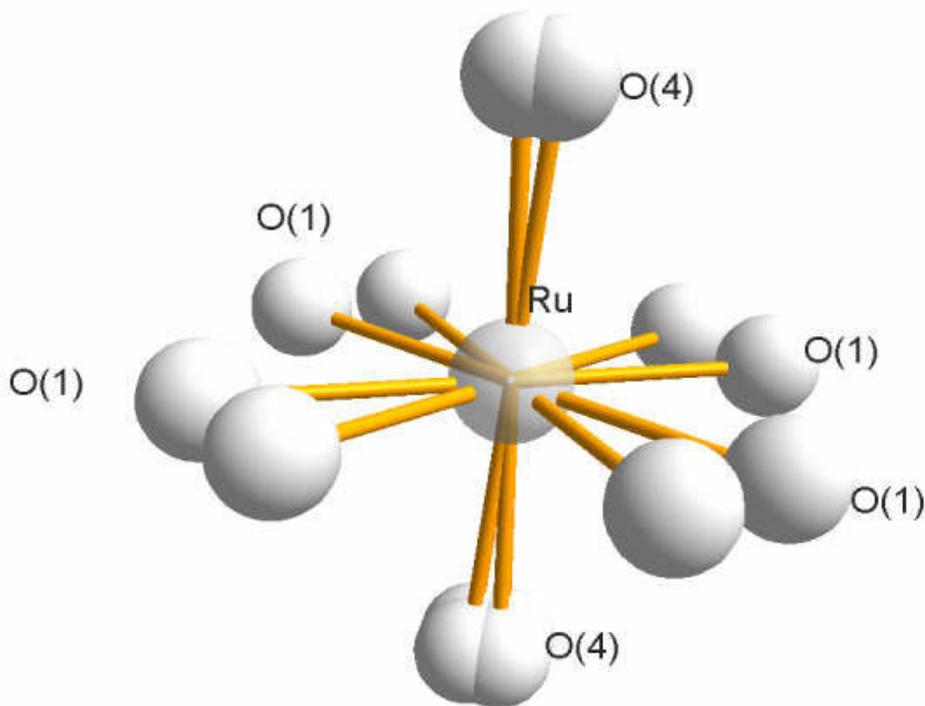
La fig. 2.4 muestra la estructura cristalina del Ru:1212. Esta estructura es del tipo perovskita con un grupo espacial P4/mmm, y puede ser derivada de la estructura del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBaCuO), reemplazando las cadenas de iones de cobre (Cu-O) por los octaedros de rutenio (Ru-O<sub>6</sub>) fig. 2.5, los iones de itrio por iones de gadolinio y los planos de Ba-O por los planos de Sr-O.

Los primeros en demostrar la coexistencia de la superconductividad y el orden magnético en los rutenocupratos fueron Felner *et al*, para el sistema superconductor  $\text{RuSr}_2(\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  con una  $T_c = 42$  K y  $T_{\text{Curie}} = 180$  K, cuando R = Gd, y una  $T_c = 32$  K y  $T_{\text{Curie}} = 122$  K cuando R = Eu [10]. Por otra parte, los artículos recientes que argumentan la coexistencia de superconductividad y de ferromagnetismo, han centrado su atención en los compuestos rutenocupratos con la fórmula general,  $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ , Ru:1212 y  $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$  Ru:1222. (donde Ln es una tierra rara, Gd, Sm, Eu, Ce) [8].



**Fig. 2.4.-** Estructura cristalina del RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Por su parte, estudios realizados por Bernhard *et al*, en el compuesto RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> muestran una débil coexistencia del orden ferromagnético y de superconductividad, el cual presenta un comportamiento ferromagnético a  $T = 133$  K, debido al ordenamiento de los cationes de Ru, y después un comportamiento superconductor a  $T_c = 16$  K [11]



**Fig. 2.5.-** Coordinación para del átomo de Ru, octaedros de  $\text{RuO}_6$

La obtención de la fase pura del material  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  se vuelve muy complicado debido a la presencia de impurezas, tales como  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuGdO}_6$ ,  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , ya que una vez que estas se forman, es muy difícil eliminarlas, debido a que se anclan a altas temperaturas, además cabe mencionar que las propiedades superconductoras en este sistema dependen mucho del como se prepararon las muestras y sobre todo de la oxigenación de las mismas. [12], [17], [26].

En el trabajo de tesis doctoral desarrollado por M. Abatal en el compuesto Ru:1212 [8], concluye que la técnica mas rápida para la síntesis de la fase Ru:1212 es la técnica de fusión, aunque nunca observan superconductividad, pero si una transición ferromagnética a  $T_{\text{Curie}} = 133 \text{ K}$ , dicha transición es sensible a la sustitución de Cu en los sitios de Ru.

Por otra parte, para el sistema  $\text{Ru}(\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x)\text{GdCu}_2\text{O}_8$  se observa que los parámetros de red  $a$ ,  $c$  decrecen con el incremento en el contenido de Ca, las muestras presentan comportamiento semiconductor y las propiedades magnéticas no cambian [8],[27].

## **2.5 Efectos de las sustituciones catiónicas en los sitios de rutenio y cobre**

Múltiples estudios de sustituciones en el compuesto Ru:1212 han sido reportados en la literatura [13-19]. Sus efectos en las propiedades superconductoras y magnéticas dependen del sitio de la estructura en donde sean hechas dichas sustituciones.

Estudios en el sistema  $\text{Ru}_{1-x}\text{Sn}_x:1212$  [13,14] muestran que el dopamiento con Sn suprime el momento magnético en los planos de Ru-O<sub>2</sub>, disminuyendo la  $T_M$ , por otra parte, la  $T_c$  se incrementa con el contenido de Sn. Esos resultados fueron atribuidos de las propiedades magnéticas de los cationes de Sn que reducen el momento magnético total en los planos de Ru-O<sub>2</sub> e incrementan la transferencia de huecos a los planos de Cu-O<sub>2</sub>. Sustituciones en los sitios de Ru por Ti [16,17], Nb [15] y Rh [16] han mostrado que ambas  $T_M$  y  $T_c$  disminuyen con el incremento del dopamiento. Un comportamiento peculiar del aumentó de ambas  $T_M$  y  $T_c$  ha sido observado en las sustituciones de rutenio (Ru) por vanadio (V ) [15]. Este comportamiento puede ser atribuido a la habilidad del vanadio a adoptar una valencia mixta  $4^+/5^+$ . Klamut *et al.* [18] han investigado las sustituciones de cationes de Cu en los sitios de Ru. Ellos encontraron que los valores de la  $T_c$  se incrementan fuertemente cuando el porcentaje de dopamiento llega a un 20%, ellos detectan señales de ordenamiento magnético, arriba de la transición superconductoras, pero para mayores concentraciones de cobre no se detectan señales de transición ferromagnética. Sustituciones de Zn en los sitios de Cu [20], como en otros superconductores de alta  $T_c$ , eliminan rápidamente la superconductividad

debido al mecanismo de rompimiento de pares. Por otra parte, la sustitución de Ru por Fe induce una disminución en el volumen de la celda unitaria así como en la  $T_c$ , esto se atribuye a la inserción de cationes magnéticos en los sitios de Ru y en los de Cu, actuando sobre el sistema de dos formas: por el rompimiento de pares de Cooper y por la disminución de los portadores de carga en el reservorio de carga en los octaedros de Ru, debido a la disminución de oxígeno en estos. [21]

## Capítulo 3

### Síntesis y caracterización del sistema superconductor $GdSr_2Ru(Cu_{2-x}Co_x)O_8$ (Ru:1212)

#### Métodos Experimentales

##### 3.1 Síntesis por la técnica de reacción en el estado sólido

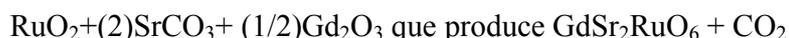
Existen varios métodos de preparación de sólidos policristalinos, tales como la reacción en estado sólido, la coprecipitación y la pirólisis de soluciones mixtas [1], [9]. Estos métodos pretenden reducir el tiempo de reacción entre los componentes y la disminución de la temperatura de síntesis, ya que con un mejor sinterizado podemos obtener fases cristalinas más homogéneas con mejores propiedades. Existen varios factores que influyen en el tiempo de reacción entre los componentes; por ejemplo, el área de contacto entre ellos, que depende del tamaño de grano, el tiempo de difusión de los iones a través de las fases y la nucleación. Para obtener muestras de buena calidad se debe maximizar el área de contacto, esto se logra con la disminución del tamaño de grano a través de repetidas moliendas. Se sabe que al moler polvo por una hora, en mortero de ágata, las partículas que lo constituyen tienen un tamaño de 10  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Otra manera de aumentar el área de contacto consiste en someter a las muestras a alta presión; se han encontrado mejores resultados cuando dichas presiones son superiores a los 7 bar. El efecto conjunto de la temperatura y la presión ayuda a que las partículas se mezclen profundamente; sin embargo, el proceso de sinterización es generalmente lento y puede requerir de varias horas. La técnica más usada para la preparación de sólidos cerámicos superconductores, es la de reacción en estado sólido. En ésta, una mezcla de los óxidos y carbonatos de los elementos componentes del material se somete a

temperaturas elevadas ( $\approx 950^{\circ}\text{C}$ - $1050^{\circ}\text{C}$ ) para propiciar que la reacción ocurra en un tiempo razonable. Sin embargo, la mezcla se realiza mecánicamente, así que el tiempo de reacción depende mucho del tamaño de las partículas y del grado de homogeneidad alcanzado en el mezclado. La experiencia ha mostrado que la homogeneización de la mezcla se facilita significativamente añadiendo suficiente solvente inerte y volátil (acetona), que se pierde durante la molienda.

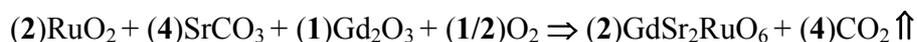
### **3.2 Síntesis del compuesto $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$ (Ru:1212) a presión atmosférica**

Se preparó el sistema  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$  (Ru:1212) con concentraciones de cobalto  $x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.200$  por la técnica de reacción en estado sólido, a partir del precursor  $\text{GdSr}_2\text{RuO}_6$  (Ru:121) [2]. La razón de utilizar este método, fue reducir la formación de las posibles impurezas como  $\text{SrRuO}_3$  y  $\text{GdCu}_2\text{O}_4$  en la síntesis de la fase (Ru:1212) [2-3]. Para sintetizar el precursor (Ru:121) se utilizaron los reactivos:  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.9%)  $\text{SrCO}_3$  (98%),  $\text{RuO}_2$  (99.9%), los tres de la Aldrich Chemical Company, Inc.

La ecuación es la siguiente:

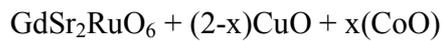


Al hacer el balance de la ecuación obtenemos:



Los reactivos se mezclaron, se molieron y fueron sometidos a un proceso térmico a  $950^{\circ}\text{C}$  (a esta temperatura el carbonato  $\text{SrCO}_3$  desprende  $\text{CO}_2$  y forma óxido de estroncio  $\text{SrO}$ ) [6-8] en atmósfera de aire por un periodo de 24 horas. La mezcla se enfrió lentamente hasta llegar a la temperatura ambiente, después de la descomposición la mezcla se volvió a moler para hacer

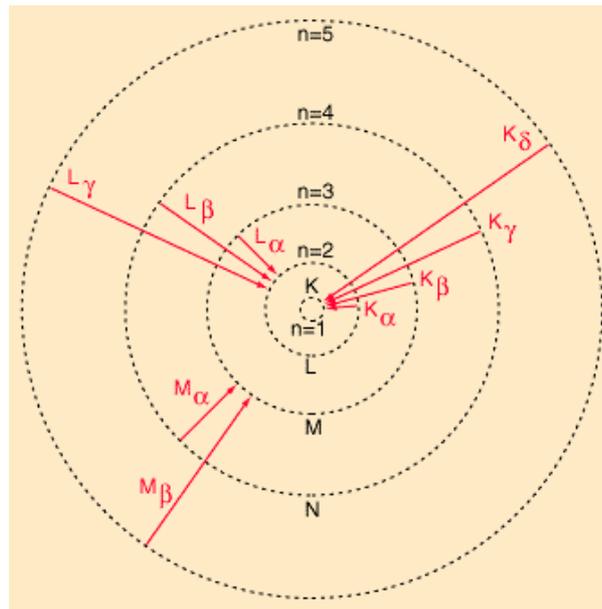
pastillas de aproximadamente un 1cm de diámetro a cinco toneladas de presión en una prensa hidráulica, estas se sometieron a 950 °C por un periodo de 36 horas en atmósfera de oxígeno. La segunda etapa consistió en preparar, la muestra superconductora  $GdSr_2RuCu_2O_8$  (Ru:1212) mezclando estequiométricamente el *precursor*  $GdSr_2RuO_6$  con CuO (99.9999%) (Aldrich) y CoO (99.99%) (Alfa Aesar). La reacción se expresa de la siguiente forma:



La mezcla fue mezclada y tratada a 1000°C en crisoles de alúmina ( $Al_2O_3$ ) y en una atmósfera de oxígeno. Este tratamiento fue repetido al menos tres veces hasta obtener la fase (Ru:1212).

### 3.3 Difracción de rayos X

Los rayos X, son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda oscila entre 0.02 Å y 100 Å. La producción de rayos X típicamente involucra el bombardeo de un blanco metálico con electrones, estos electrones de alta velocidad son acelerados por voltajes que van desde diez hasta cientos de kilovolts. Los electrones acelerados pueden expulsar electrones de capas internas de los iones del blanco metálico, produciendo huecos o vacancias en esas capas. Las vacancias serán rápidamente llenadas por electrones que caen de niveles de mayor a menor energía, emitiendo rayos X con frecuencias características asociadas con la diferencia entre niveles de energía de los iones en el blanco. Los rayos X producidos por transiciones de los niveles de energía  $n = 2$  (capa L) a  $n = 1$  (capa K) son llamados rayos X K-alfa ( $K\alpha$ ), para transiciones de los niveles  $n = 3$  a  $n = 1$  son llamados rayos X K-beta. Las transiciones al nivel  $n = 2$  o capa L son llamados rayos X L (L-alfa: transición del nivel  $n = 3$  a  $n = 2$ , L-beta: transición del nivel  $n = 4$  a  $n = 2$ , etc. Fig. 3.1.



**Fig. 3.1.-** Transiciones de los rayos X característicos. La transición de electrones a niveles atómicos bajos en iones pesados tienen energías las cuales están ubicadas en la región de los rayos X del espectro electromagnético. La emisión de rayos X asociada con esas transiciones son llamados rayos X característicos.

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los iones del cristal. La mayor parte de los fotones dispersados se cancelan entre si por interferencia. Solo en ciertas direcciones los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan creando un haz de rayos X difractados. Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde:        n = un número entero, número de orden de reflexión

                  λ = longitud de onda de los rayos X

                  d = distancia interplanar del cristal

                  θ = ángulo de Bragg o ángulo de incidencia

En un cristal hay diferentes conjuntos de planos paralelos que cumplen esta ley y el conjunto de haces difractados por un cristal constituye su patrón de difracción o difractograma de rayos X. La técnica de difracción de rayos X, es muy útil para la determinación de fases cristalinas, para la identificación inicial de la estructura cristalina y la simulación de la celda unitaria, ya que conociendo la composición química del sólido y el tamaño iónico se pueden construir modelos estructurales para ser usados en procesos de refinamiento por rayos X o neutrones [4].

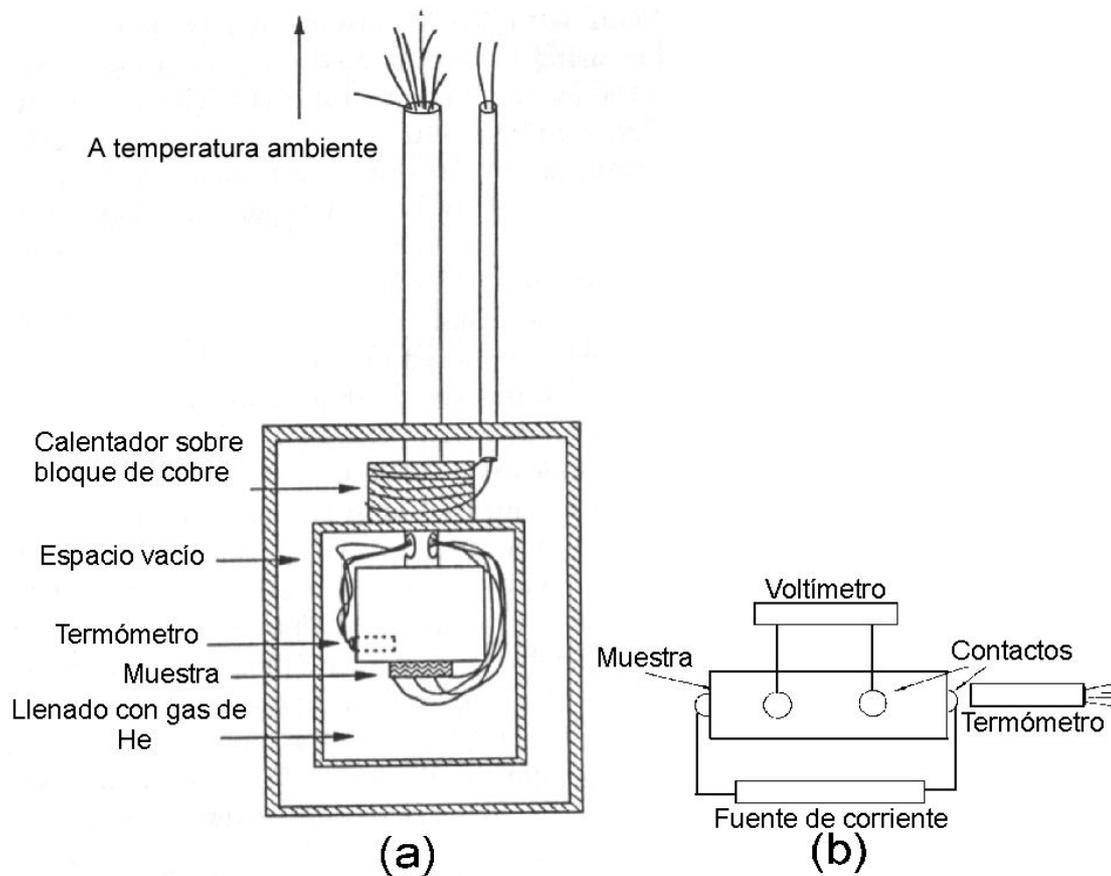
En este trabajo la identificación de la fase cristalina de las muestras  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$  (Ru:1212) con  $x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.200$  se llevó a cabo con un difractómetro de rayos X marca Siemens D5000 utilizando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  y filtro de Ni. Las intensidades fueron medidas en el intervalo de  $20^\circ$ - $100^\circ$  a temperatura ambiente y las fases cristalinas fueron identificadas por comparación con el patrón de difracción de rayos X del compuesto  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$  simulado en el programa Diamond ver. 3, utilizando la información cristalográfica (parámetros de red, posiciones atómicas y grupo espacial) reportados por M.C. McLaughlin *et al*, [10] registrado con el código ICSD # 89398 (Inorganic Crystal Structure Database julio 2002). Para refinar los parámetros de red de la estructura cristalina de las muestras  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$  (Ru:1212) se utilizó el programa Celref v.3 [5].

### **3.4 Caracterización a bajas temperaturas**

#### **3.4.1 Técnica de cuatro puntas para medir resistencia eléctrica en función de la temperatura.**

Una de las propiedades más representativas de los materiales superconductores es el comportamiento de su resistencia eléctrica en función de la temperatura, esta propiedad nos (hasta 13K, temperatura a la cual llega el dispositivo) nos dio información sobre el valor de la temperatura crítica  $T_c$  de esos materiales. La técnica de cuatros puntas consiste en medir la resistencia eléctrica a través de cuatro contactos alineados sobre la muestra colocada en un porta-muestras (fig. **3.2(b)**). En los dos contactos extremos se le suministra una corriente eléctrica de  $03 \pm 0.5 \text{mA}$ , y en los dos contactos centrales se mide la caída de voltaje, que dependerá de la temperatura a la cual se encuentre el sistema.

El porta-muestras y un diodo sensor de temperatura se encuentran colocados en una sonda, que se conecta a la consola de adquisición de datos; esta sonda se introduce en un crióstato (fig. **3.2(a)**), al que previamente se le ha hecho un vacío de  $10^{-8} \pm 0.05 \text{ mbar}$ , una vez que se ha alcanzado este vacío se le inyecta helio a una de las cámaras del crióstato y se comienza a bajar su temperatura con un sistema cerrado de refrigeración. La forma de tomar los datos de la muestra, es mediante un programa de cómputo escrito en el lenguaje de Labview versión 7 desde 300 a 13 K.



(a) Vista del criostato

(b) Vista del porta -muestras.

Fig. 3.2.- Dispositivo de caracterización de las muestras a bajas temperaturas, a) criostato y b) portamuestras

### 3.4.2 Mediciones de Magnetización

Muchos materiales presentan algún tipo de comportamiento magnético. Para estudiar dichos comportamientos magnéticos se utilizan magnetómetros en los cuales podemos estudiar los cambios de la magnetización con la temperatura y los cambios de la magnetización por la intensidad del campo magnético aplicado a la muestra. Para estudiar el tipo de magnetismo y los parámetros relacionados consideraremos dos tipos de medidas magnéticas:

$M(H)$ : magnetización como función del campo magnético aplicado a la muestra, y  $M(T)$ : magnetización como función de la temperatura de la muestra. Se mide  $M(H)$  al fijar la

temperatura (  $T$  ) y medir  $M$  para distintos valores de  $H$ . Se mide  $M(T)$  al fijar el campo  $H$  y medir  $M$  para una serie de valores  $T$ .

Otras cantidades frecuentemente usadas en magnetismo son la susceptibilidad magnética (  $\chi$  ) y la permeabilidad (  $\mu$  ). Los diferentes tipos de comportamiento magnético en los materiales pueden clasificarse por sus valores de susceptibilidad magnética. En el caso de materiales diamagnéticos la susceptibilidad  $\chi$  es ligeramente negativa, para materiales paramagnéticos  $\chi$  es ligeramente positiva, y para ferromagnéticos  $\chi$  es “fuertemente” positiva.

Para hacer el estudio del diamagnetismo perfecto en superconductividad hay dos aspectos que se consideran. La primera es la exclusión del flujo: Si un material en el estado normal es enfriado en ausencia de campo (ZFC), esto es, se enfría por debajo de  $T_c$  sin campo magnético presente, luego se aplica un campo magnético externo, el campo magnético no penetrará el superconductor. El segundo aspecto es la expulsión del flujo: si el mismo material en su estado normal se le aplica un campo magnético, el campo magnético penetrará. Luego si este material es enfriado (FC), esto es, enfriado por debajo de  $T_c$  en presencia del campo, el campo será expulsado del material, fenómeno llamado efecto Meissner. Para el estudio de las propiedades magnéticas se utiliza un equipo denominado Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas (MPMS). Las condiciones de medición fueron de 300K a 2K bajo un campo aplicado de 15 Oe.

## Capítulo 4

### Resultados Experimentales y Discusión

#### 4.1 Patrones de difracción de Rayos X, e identificación de fases.

La fig. 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X del sistema  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$  para concentraciones  $x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$  y  $0.200$ . Se observa que todos los patrones de difracción presentan los picos asociados a la fase  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$  (Ru:1212); sin embargo, se observan también ligeras trazas de  $\text{Sr}(\text{RuO}_3)$  (\*) y  $\text{Sr}_3(\text{Ru,Cu})_2\text{O}_7$  (+) para concentraciones entre  $0.025 \leq x \leq 0.2$  (fig. 4.2), [1-2]. Cabe mencionar que otros autores argumentan la formación de una segunda fase  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  durante la síntesis del compuesto  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$  en lugar de la fase  $\text{Sr}(\text{RuO}_3)$  [3], en nuestro análisis de fases cristalinas no observamos trazas de este compuesto.

Las características cristalográficas de las impurezas anteriormente mencionadas son: a) la fase ***SrRuO<sub>3</sub>*** (ICCD No. 28-1250) tiene un grupo espacial Pnma con estructura ortorrómbica y parámetros de red  $a = 5.5328 \text{ \AA}$   $b = 7.8471 \text{ \AA}$   $c = 5.5693 \text{ \AA}$ , mientras que la fase ***Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*** (ICCD No. 51-0307) [***Sr<sub>3</sub>(Ru,Cu)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>***] tiene un grupo espacial I4/mmm con una estructura tetragonal y parámetros de red  $a = b = 3.9201 \text{ \AA}$   $c = 20.2230 \text{ \AA}$ , (Inorganic Crystal Structure Database julio 2002). De las anteriores se reporta, que la primera tiene una influencia destructora de la superconductividad, de los compuestos tipo Ru:1212 debido a su carácter ferromagnético [1].

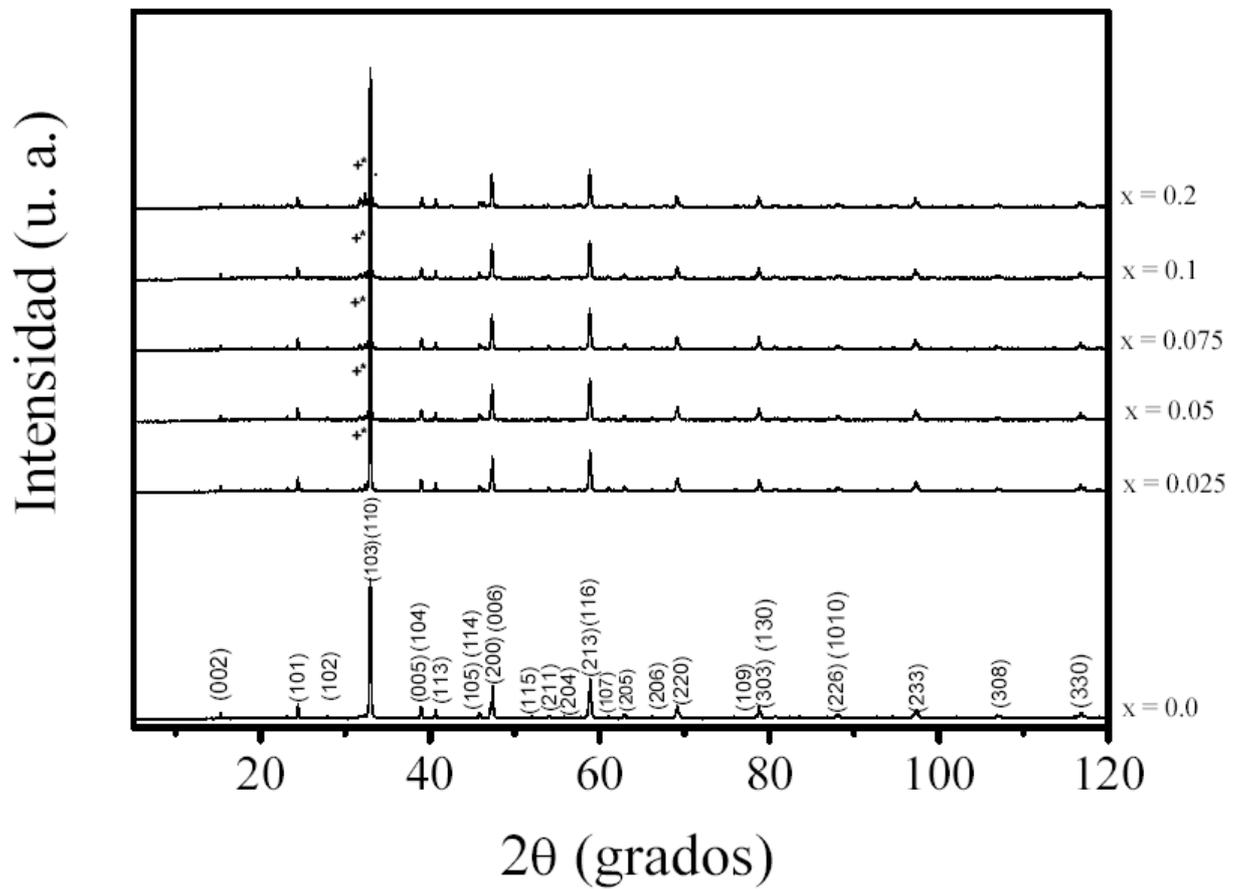
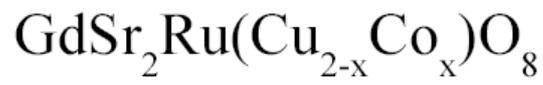


Fig. 4.1.- Patrones de difracción de rayos X del sistema  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$

Intensidades de la fase mas las impurezas en el compuesto

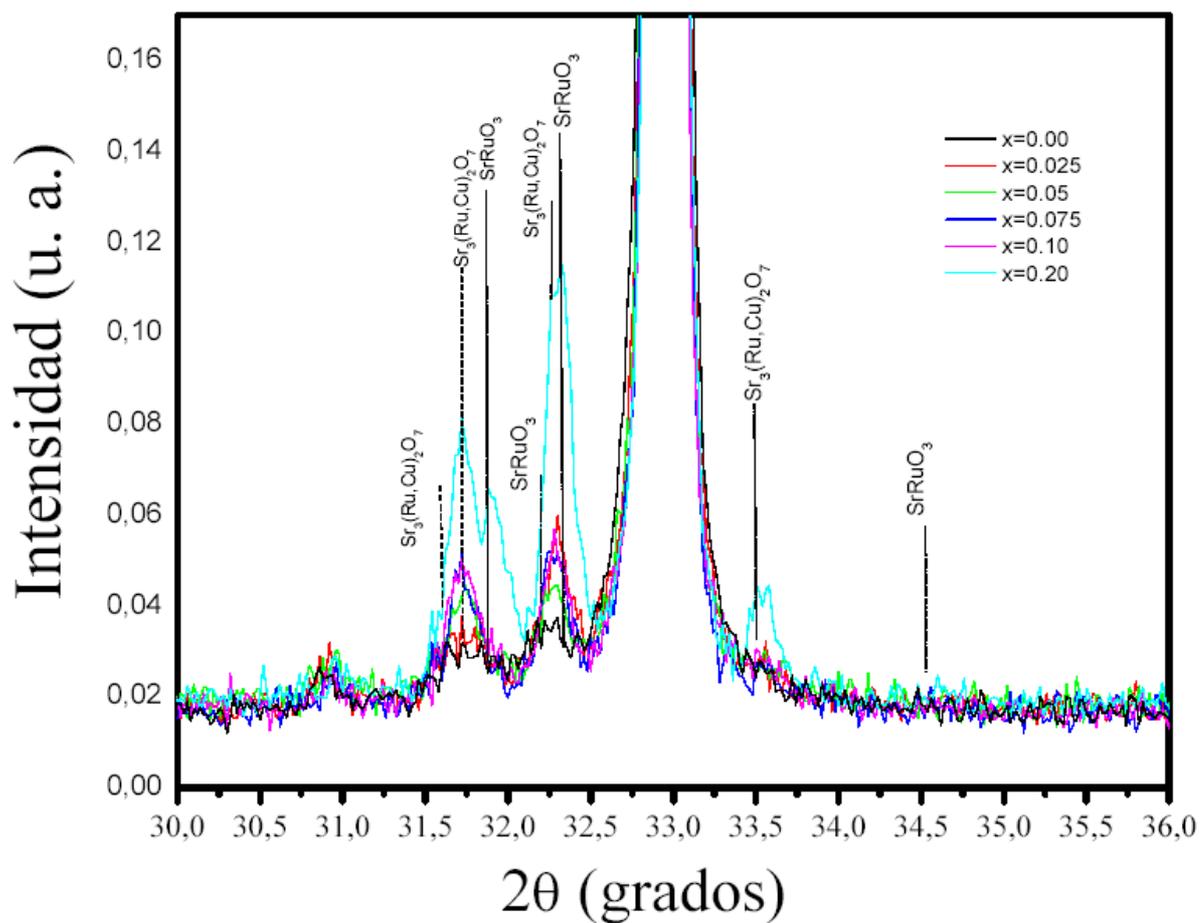
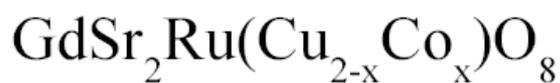


Fig. 4.2.- Impurezas presentes en los patrones de difracción de rayos X del sistema  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$ .

## 4.2 Parámetros de red

Como se menciona en el capítulo 2, el sistema Ru:1212, tiene una estructura tetragonal ( $a = b \neq c$ ), con grupo espacial P4/mmm.

En la tabla 1 se muestran algunos de los valores reportados para los parámetros de red:

$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	<i>Referencia</i>
3.8341(3)	11.547(1)	169.7600	[10]
3.8340(2)	11.5700(3)	170.07386	[11]
3.8303(2)	11.5494(3)	169.444	[12]
3.8396(0)	11.5760(1)	170.662	[13]
3.8354(2)	11.5684(7)	170.174	[14]
3.8367(3)	11.5680(3)	170.290	[6]

**Tabla 4.1.-** Valores reportados de los Parámetros de red y volumen de la celda unitaria para el compuesto GdSr<sub>2</sub>RuCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Ru:1212).

En la Tabla 2 se muestran los valores de los parámetros de red calculados con el programa Celref [4] para cada una de las concentraciones.

<b>Concentración</b> $x$	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>0.000</b>	3.8367(3)	11.568(1)	170.2855
<b>0.0250</b>	3.8374(2)	11.5622(2)	170.2622
<b>0.050</b>	3.8382(2)	11.5584(3)	170.2748
<b>0.0750</b>	3.8388(4)	11.5544(3)	170.2712
<b>0.100</b>	3.8393(4)	11.5505(4)	170.2529
<b>0.200</b>	3.8408(4)	11.5417(4)	170.2486

**Tabla 4.2.-** Parámetros de red y volumen de la celda unitaria calculados para cada una de las concentraciones

En la fig. 4.3, se observa que debido al aumento en la concentración de Co, el parámetro de red  $a$  se incrementa ligeramente mientras que el parámetro  $c$  disminuye; como consecuencia de estos cambios, el volumen de la celda unitaria disminuye ligeramente, cabe mencionar que el radio iónico para el  $\text{Co}^{+2}$  en coordinación V es  $0.67 \text{ \AA}$ , mientras que el radio para el  $\text{Co}^{+3}$  en coordinación VI en bajo espín (LS), es  $0.545 \text{ \AA}$  y en alto espín (HS) es  $0.61 \text{ \AA}$ .

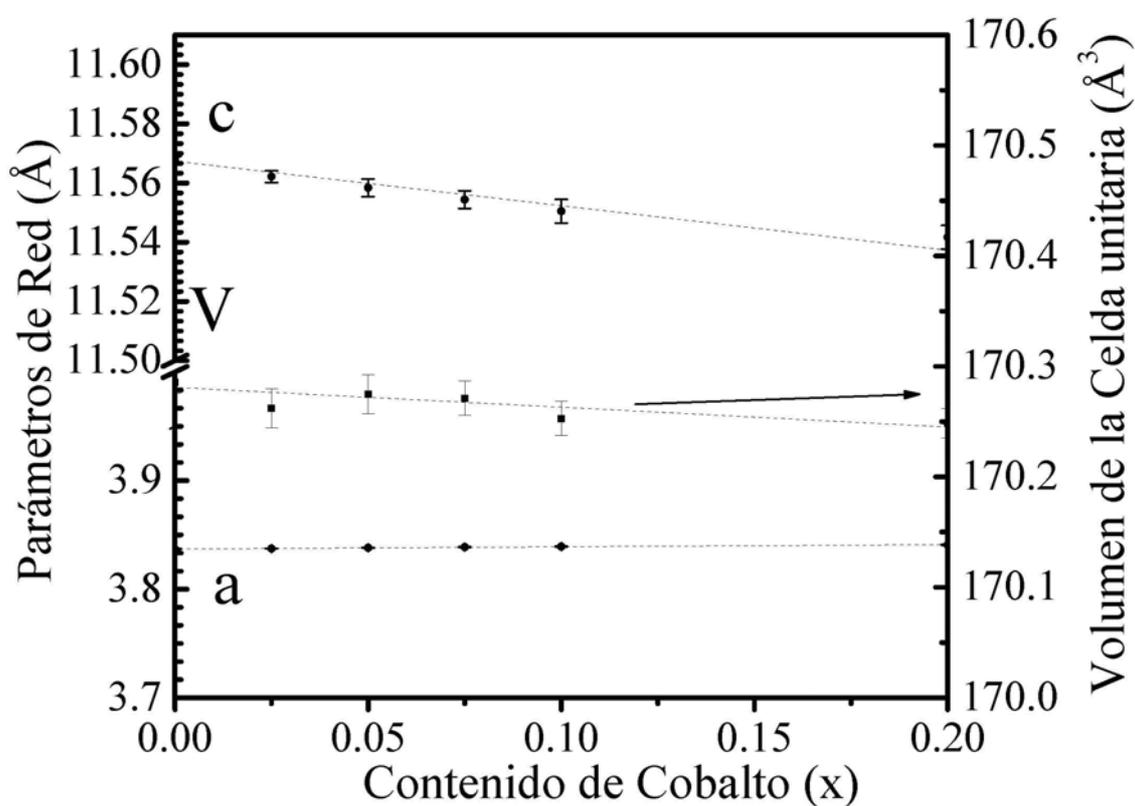


Figura 4.3.-Parámetros de red y volumen de la celda unitaria para el sistema  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$ .

### 4.3 Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura

La fig. 4.4 muestra las curvas de resistencia eléctrica como función de la temperatura. Para  $x = 0.000$  se observa que la curva de resistencia muestra un comportamiento del tipo metálico, es decir la resistencia disminuye conforme la temperatura disminuye, y además se observa superconductividad a 37.5 K. Para  $x = 0.025$ , la resistencia sigue un comportamiento del tipo semiconductor, es decir la resistencia disminuye ligeramente para 15 K pero no llega a caer a cero. Por otra parte, para concentraciones mayores a  $x \geq 0.050$ , el material no es superconductor, mostrando las curvas de resistencia un comportamiento de tipo semiconductor-aislante.

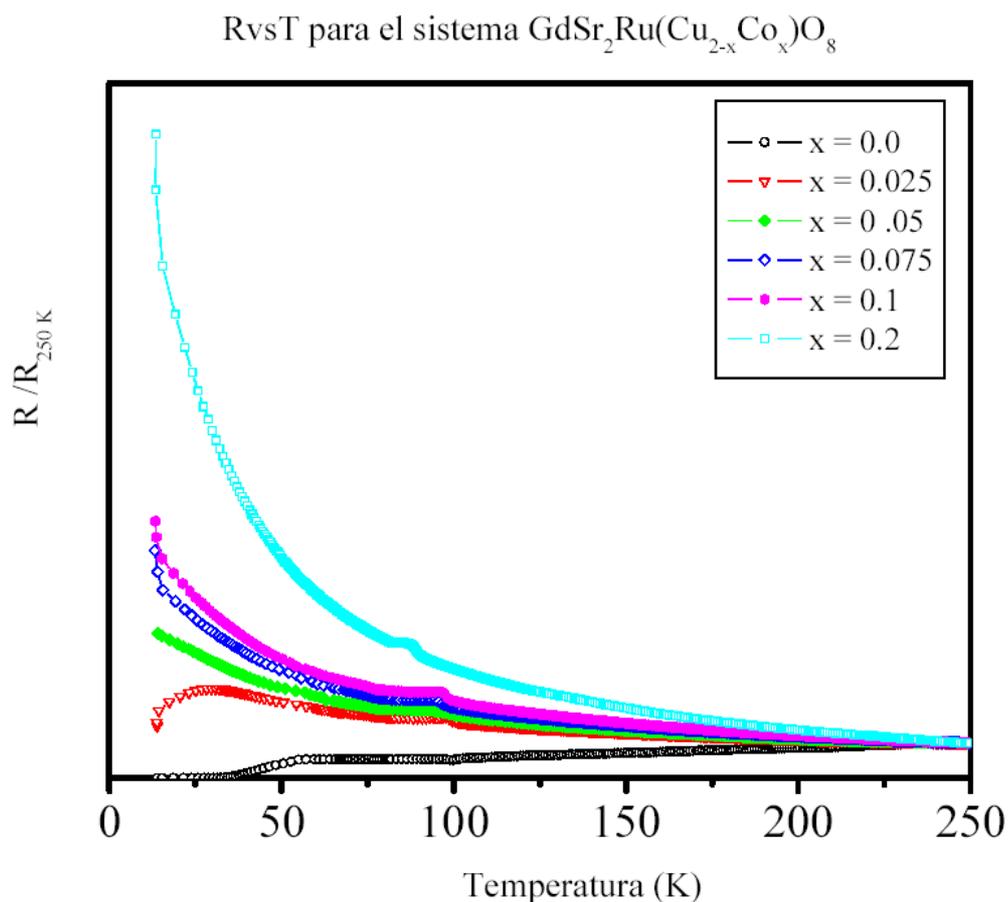
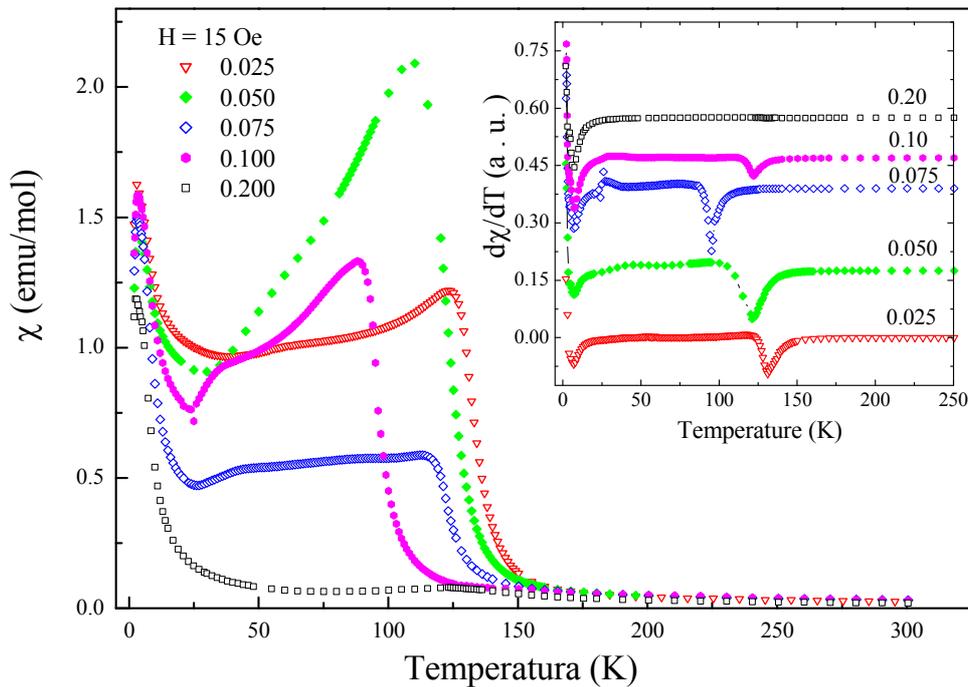


Figura 4.- Curvas de resistencia en función de la temperatura para el sistema  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$ .

#### 4.4 Medidas de susceptibilidad magnética

Para determinar de que manera afectan las sustituciones de Co, el estado ferromagnético del compuesto  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ , se hicieron medidas de susceptibilidad magnética (DC) en función de la temperatura a 15 Oe de campo magnético aplicado. La figura 5 muestra las medidas que se realizaron en modo “Zero field Cooling” (ZFC) de 300 K a 2 K. En la gráfica no se observa el efecto Meissner para  $x \geq 0.025$ , o sea no hubo superconductividad. Por otra parte, en el recuadro de la fig. 4.5 se muestra la derivada de los datos de la susceptibilidad ( $d\chi/dT$ ). En dicho recuadro se muestra claramente como la transición ferromagnética ( $T_M$ ) disminuye a medida que la concentración de Co aumenta, y desaparece completamente para  $x = 0.200$ .



**Fig. 4.5.-** Medidas de susceptibilidad Magnética en modo Zero field Cooling (ZFC), en el recuadro se muestran la derivada de los datos de la susceptibilidad ( $d\chi/dT$ ).

## Discusión

Para analizar los sitios que ocupa el Co en la estructura cristalina del compuesto  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$  y posteriormente determinar de que manera esta sustitución afecta la  $T_c$  y la  $T_M$ , debemos de considerar que la estructura cristalina de Ru:1212 esta caracterizada por planos de Cu-O<sub>2</sub> y de Ru-O<sub>2</sub>. En analogía con el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se intuye que el papel de los planos de Cu-O<sub>2</sub> es generar superconductividad [4]; mientras que el de los planos de Ru-O<sub>2</sub> es la de servir de reserva de carga [1].

Para explicar la disminución del volumen de la celda unitaria con el incremento de la concentración de Co, tomamos en cuenta el radio iónico y su número de coordinación de los iones Ru y Cu en los planos de Ru-O<sub>2</sub> y Cu-O<sub>2</sub> [5]. En los planos Ru-O<sub>2</sub>, el número de coordinación del Ru es VI, mientras que en los planos de Cu-O<sub>2</sub> el Cu tiene una coordinación V [2],[6],[7]. El radio iónico del Ru<sup>5+</sup> en coordinación VI es de 0.565 Å; mientras que el Cu<sup>+2</sup> en coordinación V tiene un radio iónico de 0.65 Å. Por su parte, el Co<sup>+2</sup> en coordinación V es 0.67 Å, mientras que el Co<sup>+3</sup> en coordinación VI en bajo espín (LS), es 0.545 Å y en alto espín (HS) es 0.61 Å.

Debido a que son elementos de transición, los iones de Co (3d) pueden sustituir a iones de Cu (3d) o bien a los de Ru (4d), por lo que podemos plantear las siguientes situaciones:

**a) Sustituciones en los planos de Cu-O<sub>2</sub>:** Observamos que el radio iónico del Co<sup>+2</sup> en coordinación V (0.67 Å) es mayor que el radio iónico del Cu<sup>+2</sup> en coordinación V (0.65 Å), en caso de que el Co<sup>+2</sup> sustituyera al Cu<sup>+2</sup> no podríamos explicar la disminución del volumen. Por lo tanto, con base en consideraciones iónicas es muy improbable que el Co sustituya al Cu. Otra situación alternativa sería que el Co<sup>3+</sup> sustituyera al Cu<sup>2+</sup> debido a que en alto y bajo

espín sus radios iónicos son menores al de Cu, pero se sabe que el  $\text{Co}^{3+}$  no existe en coordinación V [4]. Aunado a ello, se sabe que las sustituciones en los sitios de los planos Cu-O<sub>2</sub>, son preferentemente divalentes [4], [8]. En resumen sustituciones de Co en los planos de Cu-O<sub>2</sub> son muy improbables desde el punto de vista iónico.

**b) Sustituciones en los planos de Ru-O<sub>2</sub>:** En este caso consideramos las posibles sustituciones en los sitios del  $\text{Ru}^{5+}$ , primeramente el caso del  $\text{Co}^{2+}$ , se observa que el radio iónico de este es mayor al del  $\text{Ru}^{5+}$ , por lo tanto este candidato queda fuera. Ahora considerando el  $\text{Co}^{+3}$ , vemos que el radio iónico del  $\text{Co}^{+3}$  en bajo espín (LS) en coordinación VI (0.545 Å) es menor que el radio iónico del  $\text{Ru}^{5+}$  en coordinación VI (0.565 Å), por lo anterior esta situación podría explicar la disminución en el parámetro *c* y por ende una disminución del volumen de la celda unitaria. Por lo tanto, en base a las anteriores evidencias, los sitios que podría ocupar el Co en base a una idea puramente iónica son los sitios de los planos de Ru-O<sub>2</sub>, resultados similares son observados cuando se sustituye Ru por  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{5+}$  [1], [2], [8].

Tomando en cuenta que la sustitución de  $\text{Ru}^{5+}$  por  $\text{Co}^{3+}$  induce la formación de huecos en nuestro sistema y que en todo material debe de haber una conservación de carga, consideramos las siguientes evidencias experimentales:

Estudios de Mössbauer en el sistema Ru:1212 con sustituciones de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios de  $\text{Ru}^{5+}$ , muestran que la disminución del volumen es atribuido a la pérdida de oxígeno en los octaedros de  $\text{RuO}_6$ , como consecuencia la coordinación seis de los octaedros disminuye lo cual afecta la  $T_M$  y la  $T_c$  hasta hacerlas desaparecer [9]. Por lo tanto, para conciliar este exceso de huecos una disminución en el contenido de oxígeno debe de ser observada, es decir  $\text{O}_{8-\delta}$  en lugar de  $\text{O}_8$  en la formula química  $\text{GdSr}_2(\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8-\delta}$ .

Para confirmar la ocupación de los sitios de Ru por los iones de Co necesitamos mas evidencias que confirmen o desechen esta propuesta. Por ello consideremos ahora los resultados de resistencia eléctrica en función de la temperatura y mediciones de magnetización en función de la temperatura.

Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura muestran que la sustitución de Co por Ru induce una disminución de la  $T_c$ , observándose la desaparición de la superconductividad para  $x \geq 0.025$ . Asimismo, a través de mediciones de magnetización se observa que la temperatura de transición magnética  $T_M$  disminuye conforme se incrementa el contenido de Co.

Recordemos que en el compuesto sin dopar la transición magnética esta asociada a los planos de Ru-O<sub>2</sub>, de esta manera si la  $T_M$  disminuye es porque parte del entorno de los iones de Ru están siendo afectados por las sustituciones de Co.

Cuando se sustituye completamente el Ru<sup>5+</sup> por Co<sup>3+</sup>, la superconductividad se destruye y la transición ferromagnética también, dando origen a una transición paramagnética. La estructura cristalina también cambia de tetragonal (con Ru) a ortorrómbica (con Co), los octaedros de RuO<sub>6</sub> se destruyen y se originan tetraedros de CoO<sub>5</sub> [2], [6], [7] en los sitios de Ru-O<sub>2</sub>.

## Conclusiones:

A partir de los anteriores resultados experimentales podemos concluir:

1. Dentro del intervalo de concentraciones de cobalto  $x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100$  y  $0.200$ , no se observa una transición estructural, la estructura permanece tetragonal.
2. Se observa que el incremento en la concentración de Co induce una disminución en el parámetro  $c$ , ya que para  $x = 0.000$  el parámetro  $c = 11.568\text{\AA}$  mientras para la concentración de  $x = 0.200$ ,  $c = 11.5417\text{\AA}$  y por consecuencia una disminución en el volumen de la celda unitaria, que va de  $170.2855\text{\AA}$  a  $170.2486\text{\AA}$  respectivamente.
3. A partir de consideraciones de radio iónico para el  $\text{Co}^{+3}$  ( $0.545\text{\AA}$ ) y número de coordinación VI se sugiere que la disminución del volumen de la celda unitaria es debido a la sustitución de iones de Co en bajo espín en los sitios de Ru con radio iónico ( $0.565\text{\AA}$ ) y coordinación VI [2], [5],[6].
4. Con el incremento de la concentración de Co, la  $T_C$  disminuye y se elimina para  $x \geq 0.05$ ; Esta disminución puede ser asociada a la desestabilización de los planos de  $\text{RuO}_2$  que sirven como reserva de carga.
5. De las medidas de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) se observa que el incremento de Co induce una disminución en la  $T_{\text{Curie}}$  y desaparece para la concentración  $x = 0.200$ . Esta observación sugiere que los iones de Co sustituyen a los iones de Ru.
6. En base a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, tales como disminución del parámetro  $c$ , y en consecuencia el volumen de la celda unitaria, disminución tanto de la  $T_C$  como de la  $T_{\text{Curie}}$  en función del incremento de la

concentración de Co, se propone que los sitios que ocupan los iones de Co en la estructura Ru:1212 son los sitios de Ru en lugar de los sitios de Cu, por lo tanto la estequiometría sugerida por nuestros resultados experimentales y de la cual debimos haber partido es  $\text{GdSr}_2(\text{Ru}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8-\delta}$ , en lugar de  $\text{GdSr}_2\text{Ru}(\text{Cu}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_8$ , con la cual inicialmente partimos.

## **Bibliografía:**

### Bibliografía Introducción

[1] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Second Edition, University of Manchester Institute of Science & Technology, Pergamon, 1988.

[2] Charles P. Poole, Jr. Horacio A. Farach, Richard J. Creswick, *Superconductivity*, Department of Physics and Astronomy, University of South Carolina, Columbia South Carolina, Academic Press, Inc. 1995.

[3] Alario y Franco Miguel Ángel, *De Superconductores y otros materiales*, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid, España 1993.

[4] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang,

Y. Q. Wang , C. W. Chu, Phys. Rev. Lett 58 (1987) 908.

[5] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, G. B. Song, F. S. Liu, J. Luo, G. H. Rao, Physica C 403 (2004) 177–182.

[6] R. Escamilla, A. Durán and R. Escudero, Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 1003-1009.

[7] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams and C. Bernhard, Phys. Rev. B 61 (2000) R6471.

[8] C. Artini, M. M. Carnasciali, G. A. Costa, M. Ferreti, M. R. Cimberle, R. Masini, submitted to World Scientific (2005).

[9] M. R. Cimberle, R. Masini , C. Ferdegghini, C. Artini, G. Costa, Superconductor Science and Technology, Jun 2003. 16 (2003) 726-732.

[10] M R Cimberle, M. Tropeano, M. Ferretti, A Martinelli, C. Artini, G. A. Costa, *Superconductor Science and Technology*, 18 (2005) 454-460.

[11] O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, H. Shaked, P. Dollar, J. L. Tallon, *Physical Review B*, 61 (2000) 6401-6407.

## Bibliografía Capitulo 1

[1] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Second Edition, University of Manchester Institute of Science & Technology, Pergamon, 1988.

[2] Charles P. Poole, Jr. Horacio A. Farach, Richard J. Creswick, *Superconductivity*, department of Physics and Astronomy, University of South Carolina, Columbia South Carolina, Academic Press, Inc. 1995.

[3] Dr. Miguel Ángel Alario y Franco, *De Superconductores y otros materiales*, Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid, España 1993.

[4] Luis Fernando Magaña Solís, *Los Superconductores*, Segunda edición (La Ciencia para Todos), 1997, FONDO DE CULTURA ECONÓMICA México, D.F.

[5] Herbert B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons, 1985.

[6] Frank J. Owens, Charles P. Poole, Jr. *The New Superconductors*, Plenum Press New York London 1993.

## Bibliografía Capitulo 2

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* B64, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett* 58 (1987) 908.
- [3] H. Maeda, *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L209.
- [4] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* 332 (1988) 138.
- [5] E.V. Antipov, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. J. Capponi, P. Bordet, J.L. Tholence, S. N. Tutikin, M. Marezio, *Physica C* 215 (1993) 1.
- [6] J. M. S. Skakle, *Material Science and Engineering*, R23(1998) 1-40.
- [7] V.L. Ginzburg, *JETP* 31 (1956) 202
- [8] Tesis que para obtener el grado de Dr. en Ciencia e Ingeniería de Materiales, presentó M. Abatal, “Estudio Sustitucional del sistema Ru-Sr-Gd-Cu-O”, Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM (2005)
- [9] I. Felner, U. Usaf, *Physica C* 292 (1997) 97-103.
- [10] I. Felner U. Asaf, Y. Levi, O. Millo *Phys. Rev. B* 55 1997 R3374.
- [11] C. Bernhard, J.L Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A Golnik, R.K. Brucher, D.R Noakes, C. E Stronach, E.J Ansaldo. *Phys. Rev. B* 59 1999 14099.
- [12] Mingle Li, M. Y. Zhongbing Wang, Hongshun Yang, Yuan Hu, *et al Physica C* 382: (2001) 233-236.
- [13] A. C. McLaughlin, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 14605.
- [14] A. López, I. Souza Azevedo, J. E. Musa, E. Baggio-Saitovitch, and S. García García, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 134516.

- [15] S. Malo, D. Ko, J.T. Rijssenbeek, A. Maignan, D. Pelloquin, V.P. Dravid, and K.R. Poeppelmeier, *Inter. J. Inorg. Mater.* **2** (2000) 601.
- [16] A. Hassen, J. Hemberger, A. Loidl, and A. Krimmel, *Physica C* **400** (2003) 71.
- [17] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, G. B. Song, F. S. Liu, J. Luo, and G. H. Rao, *Physica C* **403** (2004) 177-182.
- [18] P. W. Klamut, B. Dabrowski, S. Kolesnik, M. Maxwell, and J. Mais, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 224512.
- [19] P. Mandal, A. Hassen, J. Hemberger, A. Krimmel, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 144506.
- [20] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams and C. Bernhard, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R6471.
- [21] Tesis que para obtener el grado de Físico, presento Á. M. Arévalo López, “Síntesis y caracterización del sistema superconductor  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ , Facultad de Ciencias, UNAM (2003), 41-42.
- [22] T. Taamegai, A. Watanabe, I. Oguro, Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1304
- [23] H. Kawanaka, A. Saitoh, H. Bando, Y. Nishihara *Journal of Alloys and Compounds* 408–412 (2006) 1187–1189
- [24] M. Akhavan, *Physica B* **321** (2002) 265–282
- [25] F. A. Boyko, G. V. Bukin, V. A. Voloshin, and A. A. Gusev, *Low Temperature Physics* **28**, (2002) 138–142
- [26] M. Hrovat, A. Bencan, Z. Samardzija, J. Holc, A. Brglez, D. Mihailovic *Journal of Materials Science Letters* **19**: (2000) 919-920.

[27] M. Abatal, E. Chavira, C. Filippini, V. Gacía-Vazquez, J. C. Pérez, J. L. Toholence, H. Noel, *Physica C* **424** (2005) 85-91.

### Bibliografía Capitulo 3

[1] A. R. West. Solid State Chemistry and it's Applications. John Wiley & Sons.1989.

[2] Mingle Li, M. Y., Zhongbing Wang, Hongshun Yang, Yuan Hu, *et al Physica C* **382**: (2001) 233-236

[3] M Hrovat, A. Bencan, Z. Samardzija, J. Holc, A. Brglez, D. Mihailovic *Jornal of Materials Science Letters* **19**: (2000) 919-920.

[4] *Ron Jenkins and Robert L. Snyder , Introduction to X-ray powder diffractometry, , New York. J. Wiley, 1996.*

[5] CELREF V3. Developped at the Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG). Domaine Universitaire BP 46, 38402 Saint Martin d'Hères, <http://www.inpg.fr/LMGP> by Jean Laugier and Bernard Bochu.

[6] M. R. Cimberle, R. Masini, C, Ferdeghini, C. Artini, G. Costa *Superconcond. Sci. Technol.* **16** (2003) 726-732

[7] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, G. B. Song, F. S. Liu, J. Luo, and G. H. Rao, *Physica C* **403** (2004) 177-182.

[8] C. Artini, M.M. Carnasciliali, G. Costa, M. Ferretti R. Cimberle, R. Masini, *World Scientific* 10/1/(2005)

[9] Tesis que para obtener el grado de Dr. en Ciencia e Ingeniería de Materiales, presentó M. Abatal, “Estudio Sustitucional del sistema Ru-Sr-Gd-Cu-O”, Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM (2005).

[10] A. C. McLaughlin, W. Zhou, and J. P. Attfield, A. N. Fitch, J. L. Tallon, *Physical Rev. B* vol. 60 (1999).

#### Bibliografía Capitulo 4, Discusión y Resultados

[1] Mingle Li, M. Y., Zhongbing Wang, Hongshun Yang, Yuan Hu, *et al Physica C* **382**: (2001) 233-236.

[2] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, G. B. Song, F.S. Liu, J. Luo, G.H. Rao, *Physica C* **403** (2004) 177–182

[3] M Hrovat, A. Bencan, Z. Samardzija, J. Holc, A. Brglez, D. Mihailovic *Jornal of Materials Science Letters* **19**: (2000) 919-920.

[4] J. M. S. Skakle, *Material Science an Engineering*, R23(1998) 1-40.

[5] R.D. Shannon *Acta Crystallogr. A* **32** (1976), p. 751

[6] R. Escamilla, A. Durán and R. Escudero, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1003-1009

[7] M. R. Cimberle, R. Masini, E. Gilioli, F. Cordero, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 272-273 (2004) e1047-e1049.

[8] Tesis que para obtener el grado de Dr.en Ciencia e Ingeniería de Materiales, presento M. Abatal, “Estudio Sustitucional del sistema Ru-Sr-Gd-Cu-O”, Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM (2005).

[9] Tesis que para obtener el grado de Físico, presento A. M. Arévalo López, “Síntesis y caracterización del sistema superconductor  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ , Facultad de Ciencias, UNAM (2003), 41-42.

- [10] R. Ruiz Bustos, J.M. Gallardo-Amores, R. Sáez-Puche, E. Morán, M. Á. Alario-Franco, *Physica C* (2002) 50357.
- [11] J. L. Tallon, J.W. Loram, G.V.M. Williams and C. Bernhard, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R6471.
- [12] A. C. McLaughlin, W. Zhou, and J. P. Attfield, A. N. Fitch, J. L. Tallon, *Physical Rev. B* vol. 60 (1999)
- [13] L. T. Yang, J. K. Liang, Q. L. Liu, G. B. Song, F. S. Liu, J. Luo, and G. H. Rao, *Physica C* **403** (2004) 177-182.
- [14] A. Martinelli, C. Artini, G. A. Acosta, M. Ferrtti, R. Masini, P. Mele, *Physical Rev. B* 69, 052507 (2004).