



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS  
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

## **Magnetismo y Superconductividad en el material Ru-1222**

**TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:  
José David Quiz Celestino**

**ASESOR:  
M. C. Carlos Roberto Santillán Rodríguez**

**CO ASESOR:  
Dr. José Andrés Matutes Aquino**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**DICIEMBRE, 2012**



## Resumen

Se produjeron muestras policristalinas del material  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Ru-1222) por la técnica de reacción en estado sólido. El material fue caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X de polvos para determinar la formación de la fase. La morfología superficial de la muestra se observó con microscopia electrónica de barrido. Un análisis composicional fue llevado a cabo mediante espectroscopia de dispersión de energía.

Las muestras presentaron una fase predominante de Ru-1222, la composición nominal del material es muy próxima a la composición teórica. Del análisis de la microestructura se observó que el material es de naturaleza granular.

Las propiedades magnéticas y superconductoras del material fueron caracterizadas con el sistema de medición de propiedades físicas (PPMS, por sus siglas en ingles). Se llevaron a cabo mediciones de transporte eléctrico y magnético para el análisis de las propiedades superconductoras. Se realizaron mediciones de curvas zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC), susceptibilidad AC y magnetización en función del campo para caracterizar las propiedades magnéticas de la muestra.

El material exhibe dos temperaturas de transición magnética, en 180 K el material presenta irreversibilidad en la magnetización. A partir de 70 K el material manifiesta un cambio abrupto en la magnetización. En 45 K se establece la superconductividad en la muestra, esta persiste aun en campo magnético aplicado de nueve Teslas. Los dos fenómenos coexisten simultáneamente en el material.

# INDICE

I.	LISTA DE FIGURAS .....	VI
II.	LISTA DE TABLAS .....	VII
III.	RECONOCIMIENTOS .....	VIII
IV.	Introducción .....	9
IV.1	Antecedentes.....	11
IV.1.1	Estructura cristalina .....	11
IV.1.2	Propiedades superconductoras .....	12
IV.1.3	Propiedades magnéticas .....	13
V.	Hipótesis.....	16
VI.	Objetivos.....	16
VI.1	Objetivo principal .....	16
VI.2	Objetivos particulares .....	16
VII.	Materiales y métodos.....	17
VII.1	Fabricación del material. ....	17
VII.2	Técnicas para caracterización estructural y magnética del material.....	19
VII.2.1	Difracción de rayos X .....	19
VII.2.2	Microscopia electrónica .....	20
VII.2.3	Mediciones de transporte magnético .....	21
VII.2.4	Mediciones zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC) .....	22
VII.2.5	Mediciones de susceptibilidad AC .....	23
VIII.	Resultados y discusión. ....	24
VIII.1	Caracterización de la muestra. ....	24
VIII.1.1	Difracción de rayos X. ....	24
VIII.1.2	Microscopia electrónica. ....	25

VIII.2	Mediciones de transporte magnético.....	26
VIII.2.1	Resistencia eléctrica.....	26
IX.	mediciones magnéticas.....	28
IX.1.1	Susceptibilidad DC .....	28
IX.1.2	Magnetización $M(H)$ .....	30
IX.1.3	Susceptibilidad AC .....	33
X.	Conclusiones.....	34
XI.	Referencias.....	35
XIII.	Apéndices .....	39
XIII.1	Superconductividad.....	39

## I. LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la fase Ru-1222 [Klamut, 2008] .....	12
Figura 2. Esquema general para la elaboración de las muestras. ....	18
Figura 3. Diagrama de medición de la técnica de cuatro puntos. ....	22
Figura 4. Patrones de difracción de rayos X. Evolución de la fase Ru-1222, tratamientos térmicos a 1 000, 1 020 y 1 040 °C y sinterizado final 1 075 °C. Los asteriscos indican las reflexiones de la fase de impureza Sr-2116.....	24
Figura 5. Micrografías de la muestra Ru-1222 obtenidas por electrones secundarios. Magnificación: 500X. ....	25
Figura 6. Curvas de resistividad, a distintos campos magnéticos: 0, 1, 3, 6, y 9 T. En el inserto se muestra la dependencia de las curvas hasta temperaturas de 100 K. ....	26
Figura 7. Derivadas de la curvas de resistividad en función de la temperatura. Los picos de la derecha corresponden a la transición intragrano, y los picos en la posición izquierda representan la transición intergrano. ....	27
Figura 8. Mediciones zero field cooled (ZFC) & field cooled (FC) con campo aplicado de 50 Oe. ....	29
Figura 9. Curvas de magnetización M(H) en función del campo magnético. Medidas a temperatura constante (160, 180 y 200 K) .....	30
Figura 10. Curvas de magnetización M(H) medidas en función del campo magnético. Medidas en el intervalo de 2 a 140 K .....	31
Figura 11. Dependencia de la magnetización en campo cero con la temperatura. La línea a puntos es solo una guía. ....	32
Figura 12. Mediciones de susceptibilidad AC. Los insertos exaltan las transiciones principales en la muestra. ....	33

## II. LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Temperaturas críticas de algunos materiales superconductores. [Fuente: Hummel 2010] .....	9
Tabla 2. Reactivos químicos para la producción de la muestra Ru-1222 .....	17
Tabla 3. Condiciones de preparación para el prensado de pastillas.....	18
Tabla 4. Resultados del análisis semicuantitativo EDS para la muestra $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . .....	26
Tabla 5. Temperaturas de transición inicial, intragranular, intergranular y resistencia cero que describen la evolución de la superconductividad en la muestra. Medidas sin campo y campos aplicados de 1, 3, 6 y 9 Teslas. ....	28

### III. RECONOCIMIENTOS

El autor de este trabajo desea expresar su reconocimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización del mismo.

Mi gratitud, para mis asesores el Dr. José Andrés Matutes Aquino y M.C. Carlos Roberto Santillán Rodríguez por su supervisión, asesoramiento y orientación en cada etapa de este proyecto.

A la Dra. María Eugenia Botello Zubiate y a todo el grupo de magnetismo y superconductividad, que con su vasta experiencia dieron soporte a este trabajo.

Se agradece a M.C. Karla Campos, M.C. Enrique Torres Moye e Ing. Wilber Antúnez del Laboratorio Nacional de Nanotecnología del Cimav por el apoyo prestado para la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología CONACYT por el soporte económico para la realización de esta investigación.



#### IV. INTRODUCCIÓN.

Los superconductores son materiales cuya resistencia eléctrica llega a ser inconmensurablemente pequeña o cero por debajo de una temperatura crítica  $T_c$ . El material es llamado normal arriba de  $T_c$ , lo cual solo significa que este no es superconductor [Poole, 2007]. Hasta el momento, 27 elementos, numerosas aleaciones, materiales cerámicos (que contienen óxido de cobre) y compuesto orgánicos (basados, por ejemplo en selenio y sulfuro) se ha descubierto que poseen superconductividad, véase la tabla 1. Se observa como  $T_c$  varía en un amplio intervalo de temperaturas.

Material	$T_c$ [K]	Observaciones
Tungsteno	0.01	-
Mercurio	4.15	H. K. Onnes (1911)
Superconductor orgánico base sulfuro	8	S. S. P. Parkin et al. (1983)
$Nb_3Sn$ y $Nb-Ti$	9	Bell Labs (1961), Tipo II
$V_3Si$	17.1	J. K. Hulm (1953)
$Nb_3Ge$	23.2	1973
La-Ba-Cu-O	40	Bednorz and Müller (1986)
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	92	Wu, Chu, y otros (1987)
$RBa_2Cu_3O_{7-x}$	~92	R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	113	Maeda et al. (1988)
$Tl_2CaBa_2Cu_2O_{10+\delta}$	125	Hermann et al. (1988)
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	134	R. Ott et al. (1995)

TABLA 1. TEMPERATURAS CRÍTICAS DE ALGUNOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES. [FUENTE: HUMMEL 2010]

Setenta y cinco años después del primer descubrimiento de superconductividad en mercurio (H. K. Onnes 1911) una nueva clase de superconductores fue encontrada por Bednorz y Müller (suiza, 1986), la cual involucro cerámicos basados en óxido de cobre (cupratos). Estos materiales mostraron una temperatura de transición crítica de al menos dos veces más, que las reportadas hasta ese momento. Esta observación provoco una inmensa investigación en la física de estos materiales [Hummel, 2010].

Siguiendo esta línea de investigación con la finalidad de obtener cupratos con altas densidades de corriente crítica [Bauernfeind et al., 1995] sintetizaron dos compuestos de estequiometría  $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Ru-1222) y  $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$  (Ru-1212) donde Ln = Sm, Eu, Gd. Estos compuestos fueron llamados rutenocupratos.

Estudios posteriores sobre el compuesto Ru-1222 (donde Ln = Eu, Gd) demostraron que exhibe superconductividad en bulk ( $T_c = 32, 42 \text{ K}$ ) en presencia de un ordenamiento magnético ( $T_M = 120, 180 \text{ K}$ ). El magnetismo se origina en los planos de  $\text{RuO}_2$  y la superconductividad ocurre en los planos  $\text{CuO}_2$  [Felner et al., 1997]. Investigaciones subsecuentes demostraron la existencia de superconductividad y magnetismo en el compuesto Ru-1212.

Comparado con el Ru-1222, se han realizado más trabajos de investigación sobre el Ru-1212. En el Ru-1212 la transición superconductora toma lugar entre 18 y 46 K. Estudios de difracción de neutrones sugieren que una transición antiferromagnética ocurre en 133 K, con una componente ferromagnética pequeña debido a la inclinación de los iones de rutenio, mientras que mediciones de magnetización y resonancia magnética nuclear proponen una componente ferromagnética. Debido a las discrepancias entre esas mediciones, ninguna conclusión ha sido bosquejada sobre el comportamiento magnético observado. El sistema Ru-1222 tiene un comportamiento magnético más complejo en comparación con el Ru-1212. El Ru-1222 presenta múltiples transiciones magnéticas haciendo de este un sistema más difícil de entender [Nigam et al., 2008].

Varios estudios sobre el Ru-1222 hechos por diferentes grupos también muestran resultados inconsistentes. Por lo tanto, distintos modelos han sido propuestos tratando de elucidar el comportamiento magnético en el material sin llegar a ser definitivos y siempre recurriendo a la presencia de otras fases para explicar alguna transición. Además las explicaciones sobre las transiciones magnéticas observadas en los sistemas base Ru no ha sido claramente distinguido para uno u otro sistema.

La falta de una explicación detallada y concluyente sobre el comportamiento magnético y superconductor de la fase Ru-1222, motivó que la dirección de esta investigación fuese llevada a cabo sobre este material.

Para el desarrollo de este trabajo, se ha utilizado la técnica de reacción química en estado sólido. Se obtuvo un material de composición  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , la cual corresponde a la concentración óptima de Ce que da lugar a la máxima  $T_c$  observada en este compuesto. Sus propiedades magnéticas y superconductoras fueron caracterizadas por las técnicas de susceptibilidad AC y DC, curvas de magnetización y curvas magnetoresistivas.

## IV.1 ANTECEDENTES

Descubiertos a finales de los noventa, el interés por los rutenocupratos sigue en aumento por la aparente coexistencia de magnetismo en la subred del ion rutenio (Ru) con una fase superconductora que se forma en temperaturas menores. Estos materiales pertenecen a la familia de superconductores de alta temperatura (HTSC, por sus siglas en ingles) [Klamut, 2010].

La primera observación simultanea de superconductividad y orden magnético del ion Ru en un rutenocuprato, fue publicada en 1997 para  $\text{RuSr}_2\text{RE}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (aquí RE representa el ion de tierra rara Eu, Gd o Sm). Esta es llamada la fase Ru-1222 (los números reflejan la cantidad de átomos metálicos presentes en la formula. Algunas veces, también es llamado fase 2122 cuando RE ocupa el primer sitio en la formula). [Klamut, 2008].

### IV.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

La fase Ru-1222 tiene una estructura tetragonal con un grupo espacial  $I 4/m m m$ , la cual se origina de la estructura Ru-1212 por insertar un bloque tipo fluorita  $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta}$  entre los planos de  $\text{CuO}_2$ , en lugar del plano de RE. La estructura cristalina resultante es centrada en el cuerpo con parámetros de red:  $a = b = 3.84 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.54 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . En la figura 1 se muestra una representación esquemática de la estructura cristalina. Rotaciones desordenadas e inclinaciones del octaedro de  $\text{RuO}_6$  fueron mapeadas por difracción de rayos X sincrotrón y difracción de neutrones [Knee et al., 2000].

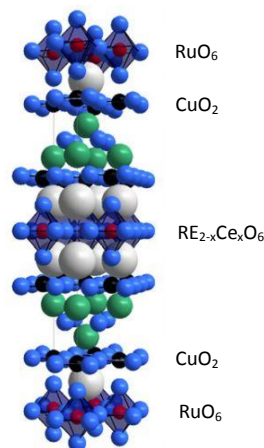


FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA FASE RU-1222 [KLAMUT, 2008]

#### IV.1.2 PROPIEDADES SUPERCONDUCTORAS

La superconductividad en la fase Ru-1222 se presenta en el intervalo de temperaturas entre 25 y 50 K, dependiendo de la composición y las condiciones de preparación. Para el compuesto  $\text{RuSr}_2\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  fue reportado que la superconductividad ocurre para concentraciones de Ce 0.4 - 0.8, la máxima  $T_c$  observada fue para  $x = 0.6$  [Felner, 2002].

El dopaje de huecos en los planos de  $\text{CuO}_2$  es uno de los factores cruciales que determinan la  $T_c$  en los superconductores de alta temperatura. En el Ru-1222 esto se lleva a cabo por la sustitución mutua entre Ce tetravalente y alguno algunos de los elementos trivalentes de tierras raras; europio gadolinio o samario. [Braun et al. 2002]. Además, también el añadir o remover oxígeno de la estructura, controla la concentración de huecos en el material. Esto puede ser llevado a cabo por recocer la muestra en atmosferas controladas de oxigeno o por enfriar a temperatura ambiente. Se ha encontrado que en las muestras enfriadas a temperatura ambiente no presentan superconductividad [Nigam, 2010].

Como muchos otros cupratos superconductores, en la fase Ru-1222 las temperaturas de transición al estado superconductor se han encontrado que son bastante amplias. Esto se debe a que la microestructura de la fase Ru-1222 exhibe granos bien definidos y las fronteras entre los granos son muy pronunciadas. Por lo tanto, las temperaturas de transición son gobernadas por el acoplamiento intergrano e intragrano conduciendo a

superconductividad granular en el material. [Awana et al., 2003; Attanasio et al., 2004; Belevtsev et al., 2007].

Mediciones de calor específico sobre Gd-1222 reportaron una anomalía en  $T_c$ , comparado con otros cupratos superconductores, esto fue interpretado como confirmación del carácter en bulk de la fase superconductora [Chen et al., 2001]. Esto necesita más estudios, sin embargo, si representa una característica común para la mayoría de los rutenocupratos investigados, para los cuales una fase superconductora fue reportada.

Experimentos magneto ópticos, espectroscopia de tunelaje y estudios de rotación de espín muon han demostrado que en las muestras de Ru-1222 no existe separación de fase espacial de regiones superconductoras y magnéticas, es decir ambos estados coexisten en escala microscópica [Felner et al., 2000; Shengelaya et al., 2004].

#### IV.1.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Mediciones de magnetización DC en función de la temperatura indican que las propiedades magnéticas de la fase Ru-1222, son más complejas que las observadas en la fase Ru-1212. Distintas temperaturas fueron introducidas para la descripción del ordenamiento magnético en la muestra.  $T_m$ ,  $T_{m2}$  y  $T_{irr}$  [Felner et al. 2005] o  $T_c$ ,  $T_{irr}$  [Nigam et al. 2008] aquí  $T_c$  se refiere a la temperatura de Curie, no confundir con  $T_c$  que denota la temperatura de transición superconductora.

Para temperaturas por debajo de  $T_{irr}$  la magnetización DC presenta un comportamiento histérico, el cual fue interpretado como una propiedad ferromagnética del compuesto. La variación de esta temperatura en distintas muestras ha sido relacionada con la presencia de otra señal magnética en el material. La magnetización DC a bajas temperaturas puede reflejar la respuesta diamagnética de la fase superconductora, la cual es inducida con una apropiada concentración de Ce y oxígeno [Mclaughlin et al. 2003].

La temperatura de transición magnética  $T_m$ , indica el inicio de la magnetización en la muestra, también es dependiente de la concentración de cerio y oxígeno. En las temperaturas por debajo de  $T_m$  las curvas zero field cooling muestran un máximo mientras

que las curvas field cooled aumentan conforme la temperatura disminuye. Las curvas de magnetización en función del campo  $M(H)$  exhiben lazos de histéresis ferromagnéticos, llegan a ser muy pronunciados por debajo de  $T_c$ .

De las mediciones de magnetización en función del campo magnético realizadas sobre muestras de  $\text{RuSr}_2\text{Sm}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , se observó una tendencia hacia la saturación, sin embargo, no fue alcanzada aun para campos aplicados de 9 Teslas [Kuz'micheva et al., 2007;] en otras investigaciones se han reportado resultados similares [Felner et al., 2003].

De las curvas  $M(H)$  también se han realizado análisis sobre el campo coercitivo en función de la temperatura. El campo coercitivo emerge en  $T_{irr}$  y muestra un comportamiento tipo campana para desaparecer en temperaturas menores en  $T_m$ . Cuando el material entra al estado superconductor el campo coercitivo es observado de nuevo en las curvas. [Felner et al. 2005; Nigam et al., 2008].

Además de esta gran cantidad de resultados, algunos investigadores han intentando dar una explicación definitiva al comportamiento magnético y superconductor en los rutenocupratos, sin hacer una clara distinción de los resultados obtenidos para cada fase. Estos son algunos de los modelos propuestos:

El primer escenario está basado en rotación de espín muon y mediciones de magnetización en el sistema  $\text{Ru-1212}(\text{RE}=\text{Gd})$ . Ha sido propuesto que el material exhibe un orden ferromagnético microscópicamente homogéneo por debajo de la temperatura de magnetización  $T_m$ . A muy bajas temperaturas el sistema llega a ser superconductor ( $T_c = 16$  K) proponiendo que la superconductividad yace en la dinámica de carga dimensional de los planos  $\text{CuO}_2$ , mientras que el orden ferromagnético está confinado a los planos de  $\text{RuO}_2$ . También se asume orden antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel, debido a los momentos del elemento Gadolinio [Bernhard et al., 1999].

El segundo escenario fue propuesto por [Xue et al., 2003] para resultados obtenidos en el sistema  $\text{RuSr}_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ . Se propone separación de fases, fases ferromagnéticas coexistiendo con una matriz antiferromagnética dentro de los granos del cristal. La matriz paramagnética llega a ser antiferromagnética en  $T_{M1} \sim 80$  K. Mientras que dos transiciones ocurren en  $T_{M2} \sim 120$  K y  $T_{M3} \sim 140$  K.

El tercer escenario está basado en resultados para  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  es una combinación de los escenarios previos. También se propone una separación de fases. Una fase menor comienza a ordenarse con características antiferromagnéticas en  $T_m \sim 125$  K. La fracción mayor presenta un orden ferromagnético en  $T_{m2} \sim 80$  K. Esta separación ocurre debido a una no homogeneidad en el contenido de oxígeno, por lo que una fracción menor de  $\text{Ru}^{5+}$  se reduce a islas nanométricas de  $\text{Ru}^{4+}$  con una transición en  $T_m$ , mientras que la fracción mayor de  $\text{Ru}^{5+}$  se ordena en  $T_{m2}$ . [Felner et al., 2005].

Aun cuando se ha hecho un gran esfuerzo por explicar el comportamiento magnético y su interrelación con el fenómeno de superconductividad en el sistema Ru-1222, ningún modelo ha sido definitivo y las explicaciones propuestas distan de ser concluyentes. En muchos estudios reportados se centran demasiado en particularidades pasando por alto cuestiones generales, que a nuestro parecer son necesarias, debido a la gran discrepancia existente en: los métodos de preparación, la cantidad de dopaje de Ce utilizada e incluso el elemento de tierra rara utilizado para estudiar la fase (Ru-1222(Sm), Ru-1222(Eu), Ru-1222(Gd)).

## V. HIPÓTESIS

La obtención de muestras policristalinas sin fases de impurezas permitirán estudiar la correlación entre magnetismo y superconductividad en el material.

## VI. OBJETIVOS

### VI.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Estudio de las propiedades magnéticas y superconductoras del sistema  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ .

### VI.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Fabricación de muestras policristalinas del sistema  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  por reacción de estado sólido.
- Caracterización estructural de la muestra por difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.
- Mediciones de transporte eléctrico y magnético para el análisis de las propiedades superconductoras de la muestra
- Mediciones de curvas zero field cooled y field cooled, susceptibilidad AC y lazos de histéresis para el análisis de las propiedades magnéticas en la muestra.



## VII. MATERIALES Y MÉTODOS.

En esta sección se presentan todos los detalles técnicos para la elaboración del material además se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de la muestra.

### VII.1 FABRICACIÓN DEL MATERIAL.

Muestras policristalinas de  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  (Ru-1222) fueron preparadas por la técnica de reacción química en estado sólido. Los polvos precursores, óxidos metálicos y carbonatos, fueron calentados para remover la humedad, en una mufla a 100 °C con un tiempo de 24 h. La humedad presente en los polvos de óxidos y carbonatos puede conducir a una estequiometría incorrecta del producto final por sobreestimación de la masa de alguno de los compuestos precursores. En la tabla 2 se muestra la información técnica de cada uno de los reactivos. Después fueron tarados en relaciones estequiométricas, mezclados en un mortero de ágata y molidos durante cuatro horas. Previo a esta etapa, la maja y mortero de ágata fueron lavados con agua regia (mezcla de ácido clorhídrico y nítrico) y enjuagados con agua tridestilada y acetona, con la finalidad de evitar la contaminación de la mezcla de reactivos y por lo tanto del producto final.

Precursor	Fórmula Química	Porcentaje en peso en la muestra
Oxido de rutenio – Alfa Aesar [99.99]	$\text{RuO}_2$	15.2%
Oxido de europio - Alfa Aesar [99.99]	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	27.1%
Oxido de cerio - Alfa Aesar [99.99]	$\text{CeO}_2$	12.1%
Oxido de cobre – Sigma Aldrich [99.99]	$\text{CuO}$	15.5%
Carbonato de estroncio - Alfa Aesar [99.99]	$\text{SrCO}_3$	30.1%

TABLA 2. REACTIVOS QUÍMICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE LA MUESTRA RU-1222

Terminada la etapa trituración, la mezcla fue sometida a varios tratamientos térmicos (1 000 °C, 1 020 °C, 1 040 °C) con un periodo de 24 horas cada uno, procesos de molienda se llevaron a cabo entre cada tratamiento con tiempo de duración de 4 h. Terminado este proceso se procedió a la elaboración de pastillas con distintas geometrías en maquina

instrum INS-001. La tabla 3 describe las características de procesamiento de la muestras para la elaboración de pastillas.

Pastilla Geometría	Carga aplicada (Ton cm <sup>-2</sup> )	Masa (g)
○	0.5	0.225
▢	1.0	0.571
◻	2.0	1.140

TABLA 3. CONDICIONES DE PREPARACIÓN PARA EL PRENSADO DE PASTILLAS

La última etapa del procedimiento de elaboración de la muestra es someter las pastillas a un tratamiento de sinterizado, 1 075 °C durante 96 horas; en un horno tubular con atmosfera de oxígeno controlada. Utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento, 3 °C/min y 0.5 °C/min respectivamente.

El diagrama generalizado para el proceso de producción de las muestras se describe a continuación.

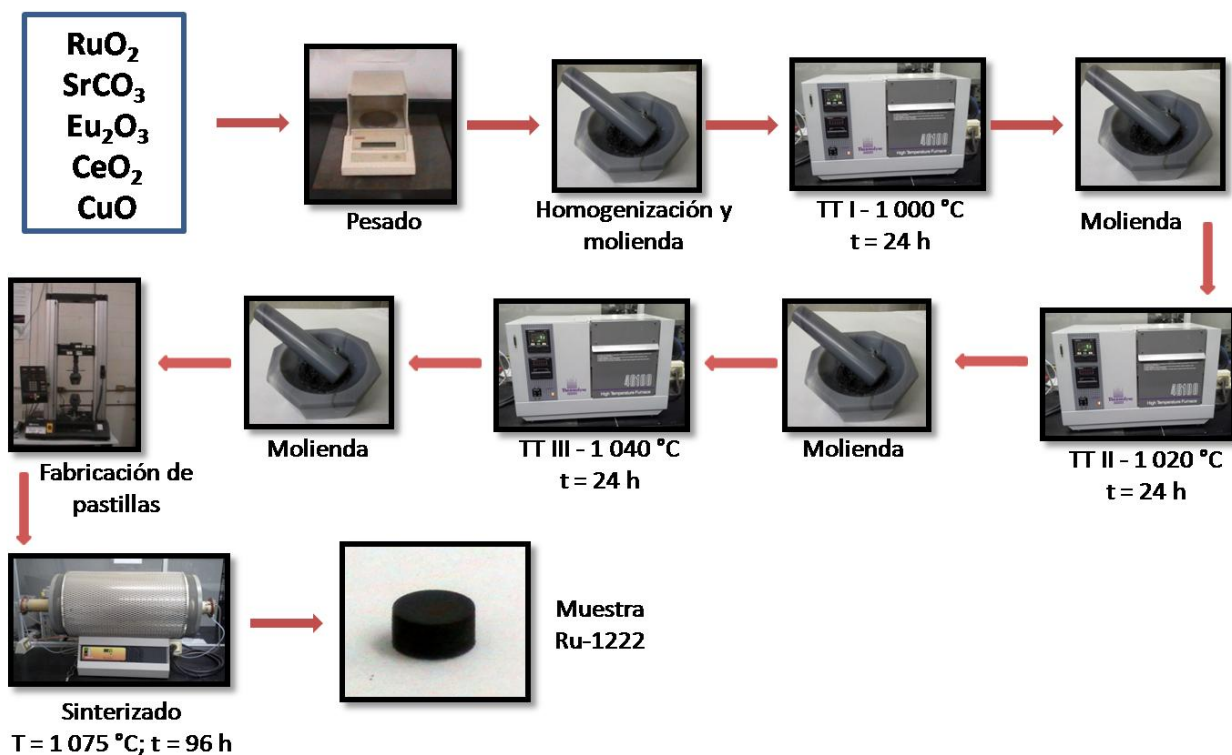


FIGURA 2. ESQUEMA GENERAL PARA LA ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS.

## VII.2 TÉCNICAS PARA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DEL MATERIAL.

A continuación se describen de forma breve las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y magnética del material. Además se dan los detalles de las condiciones de operación en las que se llevaron a cabo dichas técnicas.

### VII.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Un cristal está formado por una distribución de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. La dispersión ocurre en forma directa. Un átomo en un campo eléctrico constante se polariza, ya que sus electrones cargados negativamente y sus núcleos con carga positiva experimentan fuerzas en sentidos opuestos. El resultado es una distribución de carga irregular equivalente a un dipolo eléctrico. En presencia del campo eléctrico alterno de una onda electromagnética de frecuencia  $\nu$ , la polarización cambia de signo con la misma frecuencia  $\nu$ . Se crea de esta manera un dipolo eléctrico oscilante a expensas de parte de la energía de la onda incidente. El dipolo oscilador a su vez irradia ondas electromagnéticas de frecuencia  $\nu$ , y estas ondas secundarias se propagan en todas las direcciones, excepto a lo largo del eje del dipolo. Un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas las direcciones dentro de él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras interferirán destructivamente. Las condiciones que debe cumplir la radiación que dispersan los átomos de un cristal para que haya interferencia constructiva, son determinadas por la ley de Bragg. Consideremos una familia de planos paralelos y equidistantes. Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, de longitud de onda  $\lambda$ , en una dirección que forme un ángulo  $\Theta$  con los planos, solo se producirá interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia sea tal que la distancia extra que recorre un rayo respecto a otro sea un número entero de longitudes de onda, esto es, cuando se cumpla la relación:

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda, \text{ donde } n = 1, 2, 3, \dots \text{ [Beiser, 1986]}$$

Si se barre en el ángulo de incidencia se obtiene una colección de reflexiones de Bragg pertenecientes a las distintas familias de planos, esto es un patrón de difracción de rayos X.

Los patrones de difracción para la muestra Ru-1222 se obtuvieron por la técnica de difracción de polvos, en el equipo PANalitycal X'Pert PRO MPD con detector X'Celerator. La fuente de radiación del equipo es de Cu, con longitud de onda característica aproximada de 1.542 Å. Las condiciones de operación fueron las siguientes: paso de 0.017° en el intervalo de 10 <2θ> 75 con un tiempo de espera de 100 segundos, por paso. El voltaje y la corriente utilizados durante las mediciones se mantuvieron constantes a 45 kV y 35 A, respectivamente.

## VII.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. En este aspecto, el MEB pudiera ser comparado con el microscopio óptico, donde el primero posee una resolución y profundidad de foco mayores [Yacamán, 1995]. En el MEB se genera un haz de electrones incidentes, este haz es producido por una fuente de emisión térmica, tal como un filamento de tungsteno calentado, o por un cátodo de emisión de campo. La energía de los electrones incidentes puede ser desde 1 hasta 30 keV dependiendo de los objetivos de evaluación. Los electrones son centrados en un haz pequeño por una serie de lentes electromagnéticas en la columna del MEB. Lentes objetivas cerca del final de la columna dirigen y posicionan el haz enfocado sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones hace un patrón de barrido sobre la superficie del espécimen para la obtención de imágenes [Hanke, 2010]. La interacción haz electrónico – muestra produce múltiples señales para la producción de imágenes MEB. Las señales de interés en este trabajo son: electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios se producen por la emisión de electrones de valencia de los átomos que constituyen la muestra. Como la energía de estos electrones es muy pequeña, solamente aquellos generados en la superficie de la muestra son emitidos fuera del material. De este modo, los electrones secundarios se usan para observar la topografía de la

superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados son aquellos electrones reflejados fuera de la muestra cuando el haz de electrones incide sobre ella. Como poseen mayor energía que los electrones secundarios es posible obtener de ellos información relativa a la composición del espécimen. Cuanto mayor sea el número atómico de los átomos constituyentes de la muestra, la imagen obtenida con electrones retrodispersados aparecerá más brillante. La espectroscopia de dispersión de energía (EDS) es una herramienta del MEB para identificar la composición elemental del material. La interacción del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra genera fluorescencia de rayos X proveniente de los átomos de la muestra. La energía de cada fotón de rayos X es característica del elemento que lo produce. Mediante detectores electrónicos se discrimina la energía perteneciente a cada elemento.

Para el análisis de la microestructura superficial del material se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401, con un voltaje constante de 15 kV en los dos modos, topográfico y composicional. El análisis elemental se realizó en el sistema de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) de la marca Oxford modelo INCA. La preparación de la muestra fue nula.

### VII.2.3 MEDICIONES DE TRANSPORTE MAGNÉTICO

Mediciones de resistencia en función de la temperatura en distintos campos magnéticos aplicados fueron llevadas a cabo en un sistema de medición de propiedades físicas, PPMS (por sus siglas en inglés) de la compañía Quantum Design. Mediante la opción de transporte AC (ACT).

La opción ACT utiliza la técnica de cuatro puntos para realizar mediciones de resistencia eléctrica. Esta técnica consiste en colocar cuatro cables en una muestra de geometría definida como se bosqueja en la figura 3.

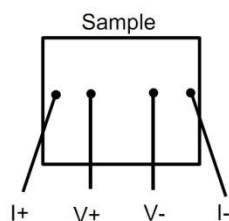


FIGURA 3. DIAGRAMA DE MEDICIÓN DE LA TÉCNICA DE CUATRO PUNTOS.

Con los cables exteriores se hace pasar una corriente eléctrica a través del espécimen, mediante los cables interiores se mide la caída de potencial a través de la muestra. Haciendo uso de la ley de Ohm ( $V=RI$ ) se determina la resistencia eléctrica del material.

En este trabajo se utilizaron cables de plata de alta pureza para llevar a cabo las mediciones de resistencia, los cuales fueron soldados al material y al portamuestras de la opción ACT con pintura de plata. Si hizo pasar una corriente eléctrica con una magnitud de 1 mA. Los campos magnéticos aplicados (hasta 9 Teslas) fueron producidos por una bobina superconductora de composición Nb-Ti, Nb-Sn.

#### VII.2.4 MEDICIONES ZERO FIELD COOLING (ZFC) Y FIELD COOLING (FC)

Las mediciones de magnetización ZFC – FC son llevadas a cabo de la siguiente manera. Para la curva de magnetización ZFC, la muestra es primero enfriada en campo cero de altas temperaturas a bajas temperaturas. Entonces un campo magnético es aplicado y la magnetización como función de la temperatura es medida en el proceso de calentamiento a altas temperaturas. La curva FC es obtenida enfriando la muestra a la temperatura más baja manteniendo el mismo campo y entonces se mide la magnetización conforme la temperatura se incrementa.

Las condiciones de medición se llevaron a cabo en el sistema de medición AC del equipo PPMS en el intervalo de temperaturas de 2 a 250 K, en un campo magnético aplicado de 50 Oe.

## VII.2.5 MEDICIONES DE SUSCEPTIBILIDAD AC

La técnica de susceptibilidad AC consiste en someter la muestra a un campo magnético alterno de pequeña amplitud, para determinar la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y la frecuencia. El principio de medición se basa en la ley de inducción de Faraday ya que se mide la f.e.m. inducida en un sistema de dos bobinas detectoras conectadas en serie oposición. Este arreglo es para cancelar los voltajes creados por el propio campo AC y otras fuentes indeseadas. El circuito de detección es configurado solo para detectar una banda de frecuencia estrecha normalmente la frecuencia fundamental (frecuencia del campo magnético aplicado).

Una manera simple de entender lo que se mide en magnetometría AC, primero consideremos frecuencias muy bajas, donde las mediciones son similares a la magnetometría DC. En este caso el momento magnético de la muestra sigue la curva  $M(H)$  que se mide en un experimento DC, mientras el campo AC sea pequeño, el momento inducido es  $M_{AC} = (dM/dH) \cdot H_{AC} \sin(\omega t)$  donde  $H_{AC}$  es la amplitud del campo magnético alterno,  $\omega$  es su frecuencia angular y  $\chi = dM/dH$  es la pendiente de la curva  $M(H)$ , llamada susceptibilidad. La susceptibilidad es la cantidad de interés en magnetometría AC. Una ventaja de las mediciones AC es: la medición es muy sensible a cambios pequeños en  $M(H)$ . La medición AC es sensible a la pendiente  $M(H)$  y no a su valor absoluto, por lo tanto, cambios magnéticos pequeños pueden ser detectados aun cuando el momento absoluto sea grande.

Las mediciones se llevaron a cabo en el sistema de medición AC del equipo PPMS. Se utilizó una frecuencia de 327 Hz y se aplicaron campos magnéticos de baja amplitud 1, 5, 10 y 15 Oe.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### VIII.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.

#### VIII.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La figura 4 muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos x de la muestra Ru-1222 después de los tratamientos térmicos a 1 000 °C, 1 020 °C, 1 040 °C y de la sinterización final a 1 075 °C respectivamente. En el patrón de difracción tomado después de la sinterización a 1 075 °C se señalan las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos de la fase principal Ru-1222 y mediante asteriscos se señalan los picos de difracción correspondientes a una pequeña cantidad de la fase secundaria Sr-2116 (4.1% en peso). La presencia de esta fase secundaria puede deberse a una no homogeneidad de la composición a escala atómica en distintas zonas de la muestra, y a que la cinética de los procesos de difusión, que homogenizan la composición, es lenta. De la figura puede observarse cómo evolucionan con la temperatura las intensidades relativas de los dos picos principales de la fase Ru-1222 que se encuentran entre 30° y 35° hasta sus valores después de la sinterización. Asimismo se observa como las dos reflexiones cercanas a 60° la reflexión de la derecha, correspondiente a la fase secundaria, disminuye con los tratamientos térmicos. En conclusión estos patrones de difracción indican una fase predominante Ru-1222 y una fase impureza Sr-2116 que disminuye con los tratamientos

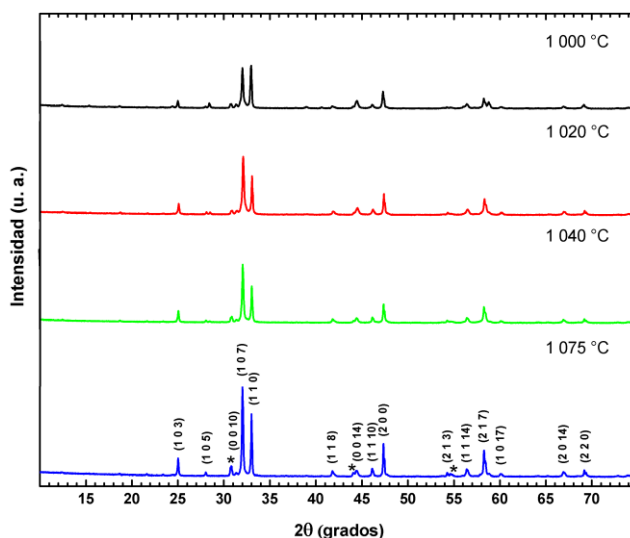


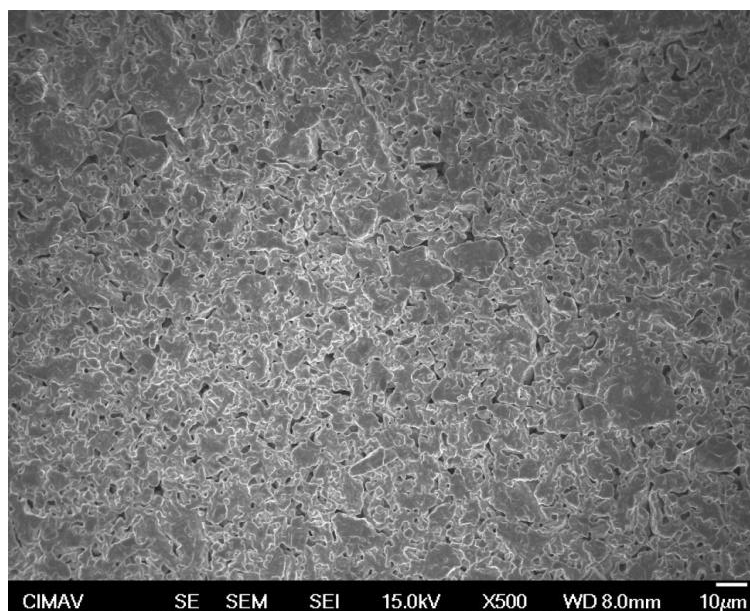
FIGURA 4. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. EVOLUCIÓN DE LA FASE RU-1222, TRATAMIENTOS TÉRMICOS A 1 000, 1 020 Y 1 040 °C Y SINTERIZADO FINAL 1 075 °C. LOS ASTERISCOS INDICAN LAS REFLEXIONES DE LA FASE DE IMPUREZA SR-2116.



## VIII.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

La morfología de la muestra Ru-1222 fue observada por microscopia electrónica de barrido (MEB). En la figura 5 se presenta una micrografía obtenida con señal de electrones secundarios. En general, la morfología superficial del material es de naturaleza granular y se pueden apreciar las siguientes características particulares: granos individuales con dimensiones de hasta 3  $\mu\text{m}$ , aglomerados y porosidad, distribuidos en toda la superficie. Los granos tienen geometrías irregulares y están orientados aleatoriamente. La naturaleza granular observada es de gran relevancia para los superconductores de alta temperatura, pues esta tiene gran influencia en sus propiedades físicas, como se verá más adelante.

Un análisis semicuantitativo de la composición de la muestra fue realizado por la técnica (EDS). Los resultados se resumen en la tabla 4.



**FIGURA 5. MICROGRAFÍAS DE LA MUESTRA RU-1222 OBTENIDAS POR ELECTRONES SECUNDARIOS. MAGNIFICACIÓN: 500X.**

El porcentaje atómico experimental se ajusta en más del 80 % con respecto al porcentaje atómico teórico. La estequiometría calculada en base al número atómico experimental de la tabla 4, es la siguiente  $\text{Ru}_{0.8}\text{Sr}_{1.72}\text{Eu}_{1.31}\text{Ce}_{0.71}\text{Cu}_{2.19}\text{O}_{10.22}$ , la cual es muy próxima a la fórmula teórica.

Elemento	% atómico teórico	% atómico experimental
Ru	5.88	4.87
Sr	11.76	10.12
Eu	8.23	7.76
Ce	3.53	4.23
Cu	11.76	12.89
O	58.82	60.13

TABLA 4. RESULTADOS DEL ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EDS PARA LA MUESTRA RU-1222.

## VIII.2 MEDICIONES DE TRANSPORTE MAGNÉTICO.

### VIII.2.1 RESISTENCIA ELÉCTRICA.

En la figura 6 se presentan las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados ( $H$ ), hasta 9 Teslas. De la figura se observa que en las temperaturas arriba de 45 K las curvas muestran un comportamiento tipo metálico, ya que la resistencia decrece conforme la temperatura disminuye (véase inserto figura 3) independientemente del campo aplicado. En el intervalo entre 40 y 45 K, las curvas presentan un cambio de pendiente pronunciado, en ese punto comienzan a formarse las primeras regiones superconductoras en la muestra. Las temperaturas donde se presenta este cambio se denomina temperatura de transición inicial ( $T_c^{\text{ini}}$ ).

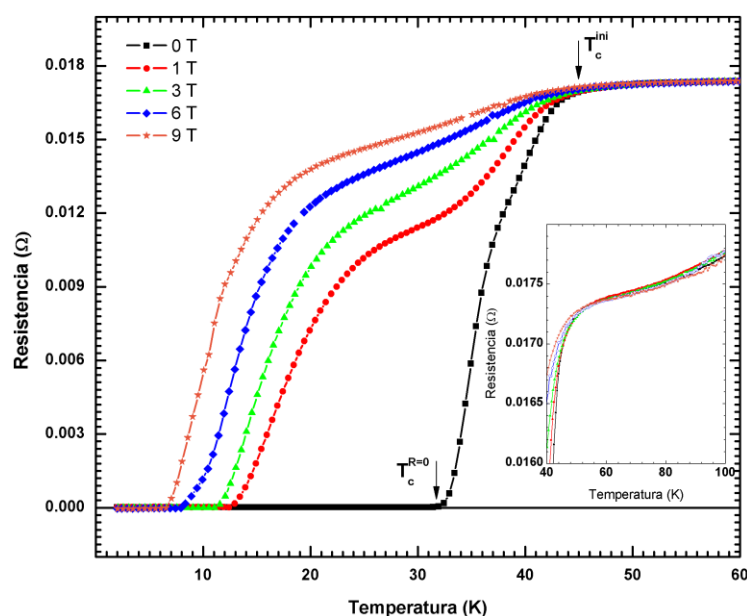


FIGURA 6. CURVAS DE RESISTIVIDAD, A DISTINTOS CAMPOS MAGNÉTICOS: 0, 1, 3, 6, Y 9 T. EN EL INSERTO SE MUESTRA LA DEPENDENCIA DE LAS CURVAS HASTA TEMPERATURAS DE 100 K.

En las temperaturas por debajo de 40 K, todas las curvas caen gradualmente y muestran una ampliación en la transición superconductor conforme el campo magnético aplicado aumenta. Del gráfico puede observarse que la caída de las curvas se da por etapas. Una manera más explícita de mostrarlo, es calculando la derivada de las curvas en función de la temperatura, los resultados se muestran en la figura 7.

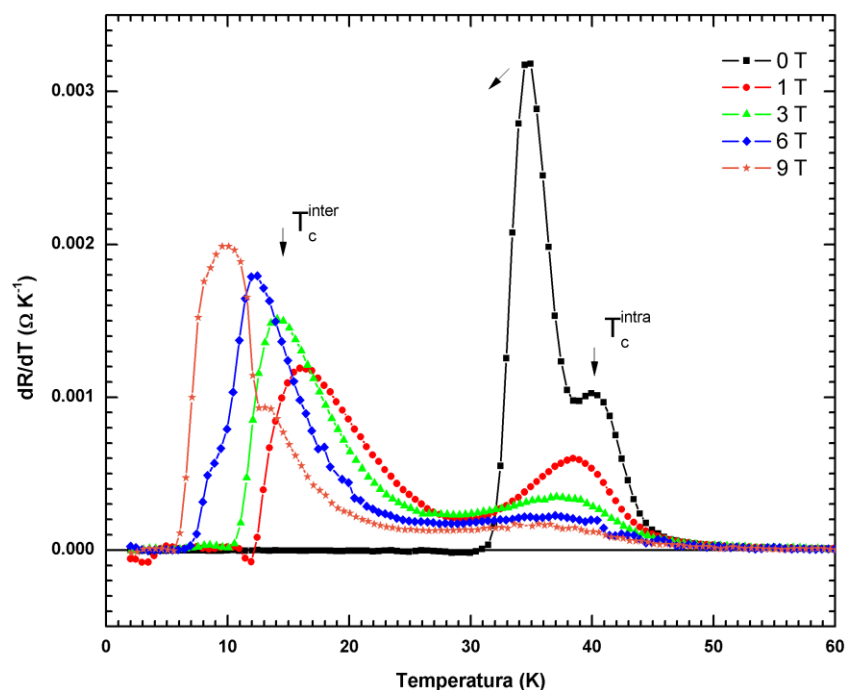


FIGURA 7. DERIVADAS DE LA CURVAS DE RESISTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA. LOS PICOS DE LA DERECHA CORRESPONDEN A LA TRANSICIÓN INTRAGRANO, Y LOS PICOS EN LA POSICIÓN IZQUIERDA REPRESENTAN LA TRANSICIÓN INTERGRANO.

Los puntos máximos de las curvas derivadas corresponden a los puntos de inflexión de las curvas originales, estos han sido asociados a dos temperaturas: la transición intragranos ( $T_c^{intra}$ , es cuando se establece la superconductividad dentro de los granos) y a la transición intergrano ( $T_c^{inter}$ , cuando las regiones entre los granos llegan a ser superconductoras). La resistencia continua disminuyendo hasta que alcanza el valor cero para todas la curvas, esto se define como temperatura de resistencia cero ( $T_c^{R=0}$ ). Valor en el cual se establece completamente la superconductividad en la muestra. En la tabla número 5 se enlistan los valores para cada una de las temperaturas de transición que describen la evolución al estado superconductor en el material cuando es sometido a distintos campos magnéticos.

Campo aplicado (Tesla)	Temperaturas de transición (K)			
H	$T_c^{ini}$	$T_c^{intra}$	$T_c^{inter}$	$T_c^{R=0}$
0	45.0	39.6	34.7	33.0
1	44.4	38.5	16.2	13.0
3	44.0	37.7	14.0	12.0
6	43.4	36.4	12.1	8.0
9	43.0	35.5	9.5	7.0

**TABLA 5. TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN INICIAL, INTRAGRANULAR, INTERGRANULAR Y RESISTENCIA CERO QUE DESCRIBEN LA EVOLUCIÓN DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD EN LA MUESTRA. MEDIDAS SIN CAMPO Y CAMPOS APLICADOS DE 1, 3, 6 Y 9 TESLAS.**

De la tabla 5 se puede concluir que el campo magnético aplicado muestra una débil influencia sobre la transición intragranular, pues entre las curvas sin campo y la curva medida en 9 Teslas solo hay una diferencia de 4 K. No siendo así para la transición intergranular donde existe una diferencia de 25 K entre las curvas medidas sin campo y campo máximo. Esto indica que la ampliación de la transición superconductora con el aumento del campo aplicado, afecta principalmente al débil acoplamiento entre las regiones de los granos. Estos efectos, junto con la disminución gradual de la temperatura crítica, se atribuyen a la supresión de coherencia de fase entre las regiones superconductoras débilmente acopladas en sistemas no homogéneos [Belevtsev et al. 2007].

## IX. MEDICIONES MAGNÉTICAS.

### IX.1.1 SUSCEPTIBILIDAD DC

Las mediciones de las curvas zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC) en un campo magnético aplicado de 50 Oe se presentan en la figura 8. En 180 K ambas curvas divergen, esta temperatura define la irreversibilidad en el material ( $T_{irr}$ ). Conforme la temperatura disminuye la susceptibilidad magnética de la curva FC crece de una manera gradual, mientras que la curva ZFC muestra una débil dependencia con la temperatura. En 70 K ambas curvas presentan un incremento abrupto en su susceptibilidad exhibiendo un

comportamiento tipo ferromagnético. Esto corresponde a la temperatura de transición magnética en el material ( $T_M$ ).

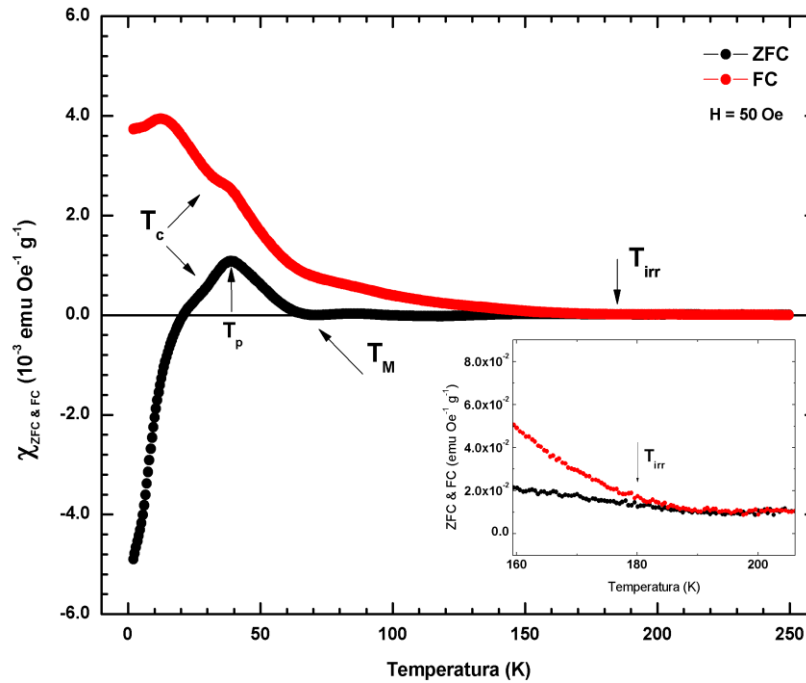


FIGURA 8. MEDICIONES ZERO FIELD COOLED (ZFC) & FIELD COOLED (FC) CON CAMPO APLICADO DE 50 OE.

Las dos curvas continúan aumentando y una nueva transición se presenta en 39 K ( $T_p$ ). A partir de ese punto la curva ZFC comienza a disminuir mientras que la curva FC sigue incrementándose, en la temperatura de 34 K ambas curvas exhiben un nuevo cambio de pendiente. Estos dos valores corresponden a las temperaturas de transición intragranular e intergranular de la curva de resistencia eléctrica medida sin campo magnético aplicado. En este punto ambos fenómenos, magnetismo y superconductividad, coexisten en el material. En la temperatura de 21 K una señal tipo Meissner puede ser observada en la medición ZFC, mientras que la curva FC alcanza un máximo y comienza una ligera disminución. La magnetización negativa en la curva ZFC es la propiedad distintiva que caracteriza a un superconductor. La ausencia de la señal diamagnética en la medición FC se debe a la contribución magnética de los planos de  $\text{RuO}_2$ , como se ha sugerido en [Felner et al. 2000].

## IX.1.2 MAGNETIZACIÓN $M(H)$

En la figura 9 se muestran las mediciones de magnetización en función del campo aplicado (hasta 15 kOe) a altas temperaturas. De la figura se observa que las curvas correspondientes a 180 y 200 K muestran un comportamiento tipo paramagnético, la magnetización es reversible al cambiar el campo aplicado; la curva medida para 160 K pareciera mostrar también magnetización reversible, pero un análisis más detallado muestra la presencia de un pequeño lazo de histéresis a bajos campos aplicados. Esto está de acuerdo con la medición ZFC y FC donde se observó que en las temperaturas por debajo de 180 K el material presenta irreversibilidad.

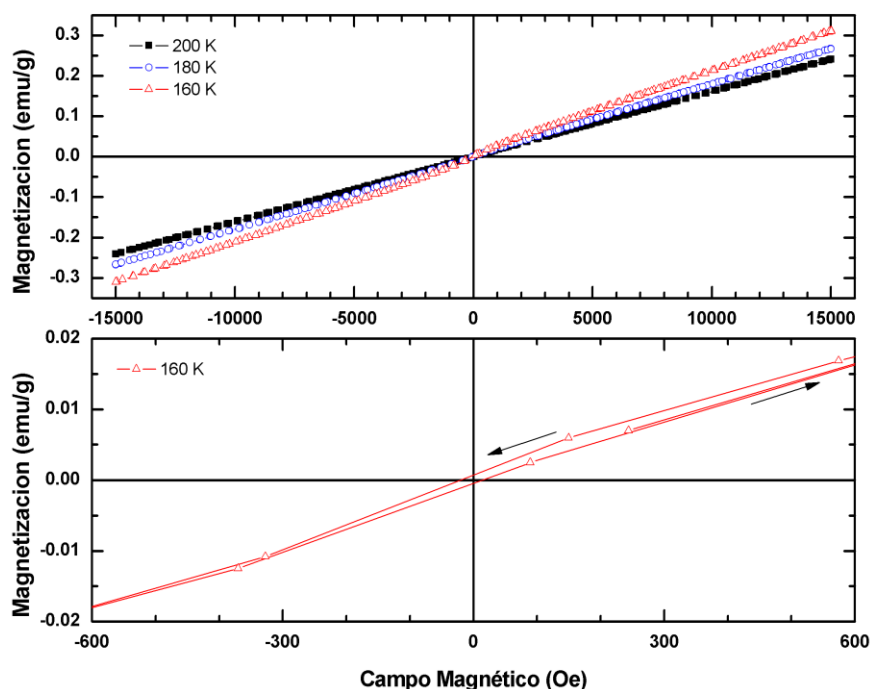


FIGURA 9. CURVAS DE MAGNETIZACIÓN  $M(H)$  EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO. MEDIDAS A TEMPERATURA CONSTANTE (160, 180 Y 200 K)

Con la disminución de la temperatura los lazos incrementan su área siendo bastantes amplios para las curvas medidas por debajo de  $T_c$  (como se ha observado en otros HTSC) [Poole, 2007]. Además exhiben histéresis y coercitividad, características distintivas de un comportamiento ferromagnético, véase figura 10.

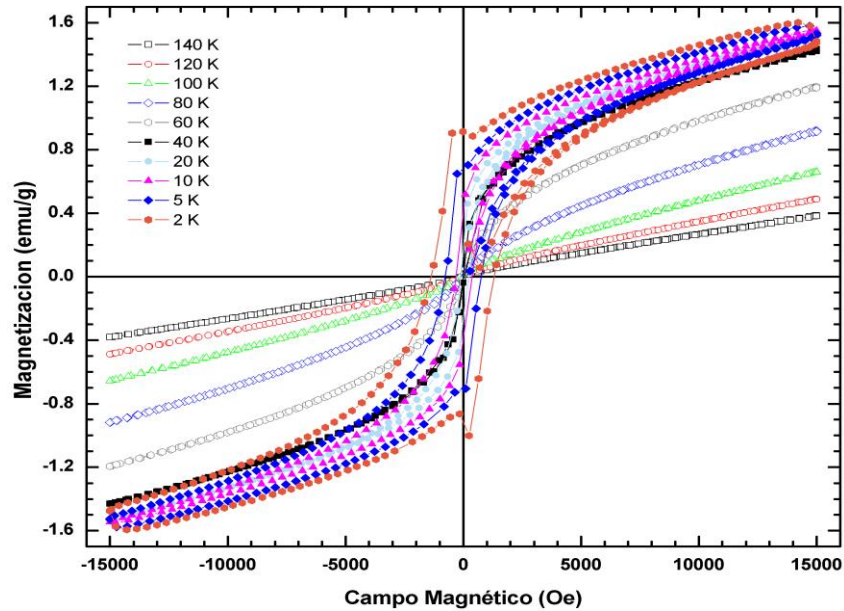


FIGURA 10. CURVAS DE MAGNETIZACIÓN  $M(H)$  MEDIDAS EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO. MEDIDAS EN EL INTERVALO DE 2 A 140 K

Del grafico se puede observar que las curvas no saturan, solo una pendiente constante es alcanzada. La discontinuidad en los lazos de histéresis que presentan las curvas medidas en 2 y 5 K está relacionada con el campo crítico inferior  $B_{cl}$ . Donde más allá de este punto el flujo penetra en el material y se establece el estado mixto.

De los lazos de histéresis se puede determinar la dependencia de la magnetización en campo cero  $M_{(0)}$  con la temperatura, la cual es convencionalmente determinada trazando una línea de la pendiente constante alcanzada en la magnetización hacia el eje de magnetización. Los resultados se muestran en la figura 11. La curva exhibe un comportamiento tipo ferromagnético y dos transiciones pueden ser observadas, la temperatura de irreversibilidad a partir de 180 K y la temperatura de magnetización en aproximadamente 75 K la cual es muy próxima al valor determinado en las mediciones ZFC & FC. Además se puede observar que en 40 K, valor correspondiente a la transición intergranular de las mediciones de resistividad, la curva presenta una débil contracción, esto es debido a que en esa temperatura se establece la competencia entre los dos fenómenos superconductividad y magnetismo. En la literatura [Felner et al, 2005; Nigam et al, 2008] se ha sugerido otra transición magnética a partir del análisis de esta curva y además atribuyen la temperatura de transición de irreversibilidad a fases de impurezas, de acuerdo a

los resultados obtenidos en este trabajo no se observó otra transición sino solo se presentaron las dos temperaturas de transición en acuerdo con las otras mediciones magnéticas. Estos resultados están de acuerdo con un estudio de rotación de spin muon sin campo (ZF- $\mu$ SR) realizado por A. Shengelaya et al, sobre una muestra de composición similar a la utilizada en este trabajo. Ellos reportaron la presencia de dos campos magnéticos internos en el material, el primero se estableció por debajo de 200 K y está relacionado con la irreversibilidad en su muestra, el segundo campo fue observado en 77 K, este valor corresponde con la temperatura de magnetización de sus mediciones ZFC & FC. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en nuestras mediciones magnéticas y nos permite confirmar que el material presenta solo dos transiciones y la temperatura de irreversibilidad es intrínseca al material.

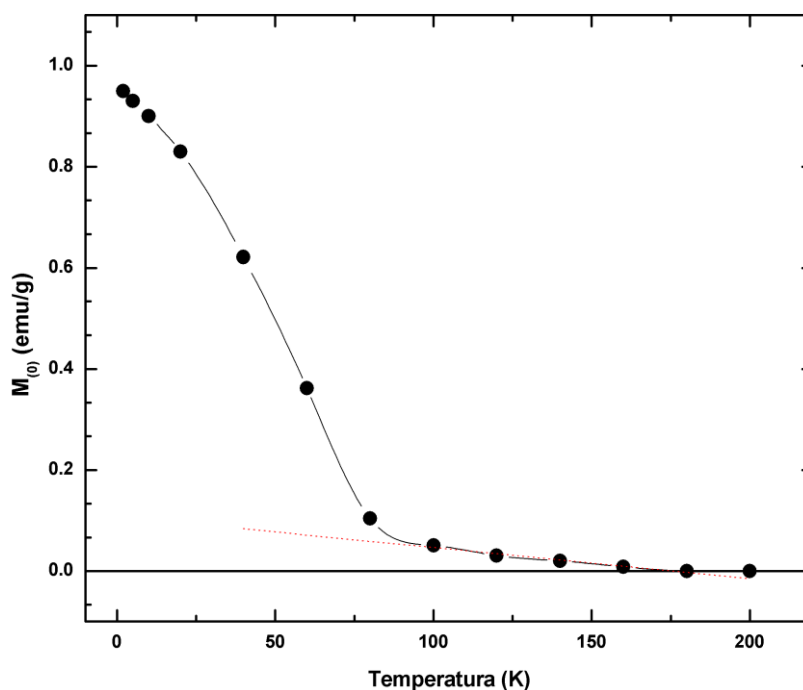


FIGURA 11. DEPENDENCIA DE LA MAGNETIZACIÓN EN CAMPO CERO CON LA TEMPERATURA. LA LÍNEA A PUNTOS ES SOLO UNA GUÍA.



### IX.1.3 SUSCEPTIBILIDAD AC

En la figura 12 se presentan las curvas de susceptibilidad AC medidas en campos magnéticos alternos de 1 a 15 Oe, con una frecuencia de 327 Hz. La curva exhibe un comportamiento similar a la medición ZFC. En 180 K se presenta un cambio de pendiente en la curva, el cual se puede apreciar mejor en el inserto superior. Esto corresponde con el valor de la temperatura de irreversibilidad en las curvas ZFC & FC. Del grafico se observa que en 70 K la curva comienza aumentar en valores positivos de la susceptibilidad, este valor coincide con la temperatura de magnetización determinada en las mediciones de susceptibilidad DC y del análisis de la magnetización de saturación. En la temperatura de 40 K la susceptibilidad alcanza un máximo para después comenzar a disminuir, en 33 K muestra también un cambio de pendiente, esto concuerda de manera similar al comportamiento a la curva ZFC en la zona de bajas temperaturas. Las curvas también muestran una señal tipo Meissner a partir de 26 K para la curva medida con un campo de 1 Oe y 21 K para la curva de 15 Oe.

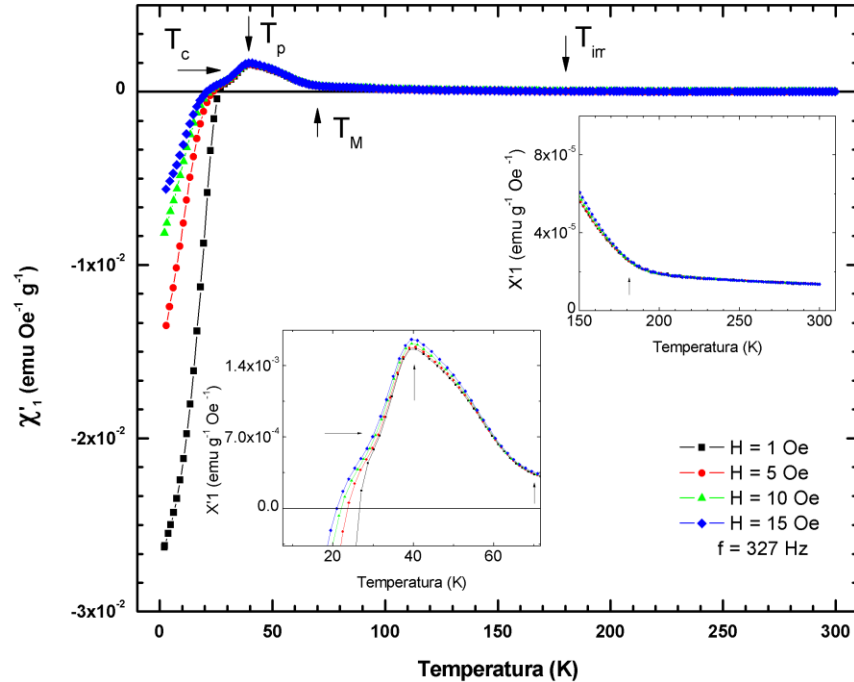


FIGURA 12. MEDICIONES DE SUSCEPTIBILIDAD AC. LOS INSERTOS EXALTAN LAS TRANSICIONES PRINCIPALES EN LA MUESTRA.

En resumen nuestros resultados confirman dos transiciones magnéticas presentes en la muestra. La temperatura de irreversibilidad en 180 K donde un pequeño volumen de la muestra se ordena magnéticamente y una transición principal en 70 K a partir de la cual un gran porcentaje del material comienza a ordenarse. Además, la señal tipo Meissner observada en las mediciones de susceptibilidad AC y DC confirman que a bajas temperaturas ambos fenómenos, superconductividad y magnetismo, coexisten.

## X. CONCLUSIONES

Se obtuvieron muestras policristalinas mediante la técnica reacción química en estado sólido con la fase predominante Ru-1222.

El material presenta una morfología granular, la cual afecta principalmente la evolución de la superconductividad en la muestra.

En el estado normal la resistencia eléctrica exhibe un comportamiento tipo metálico. La transición al estado superconductor se establece gradualmente observándose distintas temperaturas de transición  $T_c^{ini}$ ,  $T_c^{intra}$ ,  $T_c^{inter}$ ,  $T_c^{R=0}$ . La aplicación de campos magnéticos disminuye considerablemente el establecimiento de la superconductividad entre los granos.

A partir de las mediciones magnéticas se concluye que el material presenta dos transiciones magnéticas  $T_{irr}$  y  $T_M$ , las dos transiciones son intrínsecas al material. Con la disminución de la temperatura las muestras exhiben una señal tipo Meissner, lo cual confirma la coexistencia de magnetismo y superconductividad.

## XI. REFERENCIAS

- Attanasio, C., Salvato, M., Ciancio, R., Gombos, M., Pace, S., Uthayakumar, S., & Vecchione, A. (2004). Pinning energy and irreversibility line in superconducting GdSrRuCuO. *Physica C: Superconductivity*, 411(3-4), 126–135. doi:10.1016/j.physc.2004.07.004
- Awana, V. P. S., Takayama-Muromachi, E., Karppinen, M., & Yamauchi, H. (2003). Magneto-superconductivity of 100-atm O<sub>2</sub>-annealed RuSr<sub>2</sub>Gd<sub>1.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10-δ</sub>. *Physica C: Superconductivity*, 390(3), 233–238. doi:10.1016/S0921-4534(03)00625-7
- Bauernfeind, L., Widder, W., & Braun, H. F. (1995). Ruthenium-based layered cuprates RuSr<sub>2</sub>LnCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and RuSr<sub>2</sub>(Ln<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Ln -- Sm, Eu and Gd). *Physica C*, 254, 151–158.
- Belevtsev, B. I., Beliayev, E. Y., Naugle, D. G., Rathnayaka, K. D. D., Anatska, M. P., & Felner, I. (2007). Granular superconductivity in polycrystalline ruthenocuprate RuSr<sub>2</sub>(Gd<sub>1.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>10-δ</sub>: magnetoresistive and magnetization studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(3), 036222. doi:10.1088/0953-8984/19/3/036222
- Bernhard, C., Tallon, J. L., Niedermayer, C., Blasius, T., Golnik, A., Brücher, E., Kremer, R. K., et al. (1999). Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> studied by muon spin rotation and dc magnetization. *Physical Review B*, 59(21), 14099–14107. Retrieved from <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.14099>
- Braun, Bauernfeind, K. and P. (2002). A phase Diagram Approach to Superconductivity and Magnetism in Rutheno-cuprates.pdf. In C. N. et Al. (Ed.), *Ruthenate and Ruthenocuprates Materials* (pp. 142–159). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Chen, X., Sun, Z., Wang, K., Li, S., Xiong, Y., Yu, M., & Cao, L. (2001). Transport properties and specific heat of RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and RuSr<sub>2</sub>Gd<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> in magnetic fields. *Physical Review B*, 63(6), 6–10. doi:10.1103/PhysRevB.63.064506

- Felner, I., Asaf, U., Levi, Y., & Millo, O. (1997). Coexistence of magnetism and superconductivity in  $R_{1.4}Ce_{0.6}RuSr_2Cu_2O_{10-\delta}$  ( $R=Eu$  and  $Gd$ ). *Physical Review B*, 55(6), R3374–R3377. doi:10.1103/PhysRevB.55.R3374
- Felner, I., Asaf, U., Levi, Y., & Millo, O. (2000). Tuning of the superconducting and ferromagnetic behavior by oxygen and hydrogen in  $Eu_{1.5}Ce_{0.5}RuSr_2Cu_2O_{10}$ . *Physica C*, 334, 141–151.
- Felner, I. (2002). Coexistence of Superconductivity and Weak-Ferromagnetism in  $Eu_{2-x}Ce_xRuSr_2Cu_2O_{10-d}$ .pdf. In C. N. et Al. (Ed.), *Ruthenate and Ruthenocurates Materials* (pp. 118–141). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Felner, I., Awana, V. P. S., & Takayama-Muromachi, E. (2003). Magnetization study of  $RuSr_{2-x}Y_{1.5-x}Ce_xCu_2O_{10}$ . *Physical Review B*, 68(9), 94508. Retrieved from <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.094508>
- Felner, I., Galstyan, E., & Nowik, I. (2005). Possible origin of the higher magnetic phase transition in  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10}$ . *Physical Review B*, 71(6), 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.71.064510
- Klamut, P. W. (2008). Superconductivity and magnetism in the ruthenocuprates. *Superconductor Science and Technology*, 21(9), 093001. doi:10.1088/0953-2048/21/9/093001
- Klamut, P. W. (2010). Commentary on the superconducting and magnetic properties of the ruthenocuprates. *Physics*, 10.
- Hummel, R. E. (2011). *Electronic Properties of Materials*. (S. S. + B. Media, Ed.)Media (fourth Edi., p. 509).
- Knee, C. S., Rainford, B. D., & Weller, M. T. (2000). Crystal structure of the ferromagnetic superconductor  $RuSr_2(Gd_{1.3}Ce_{0.7})Cu_2O_{10-\delta}$  by powder neutron diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 10(11), 2445–2447. doi:10.1039/b006120o

- G. M. Kuz'micheva, Kostyleva, I. E., Khlybov, E. P., Zaleski, A., & Bogacheva, L. N. (2007). Solid Solutions (Ru,Nb)Sr<sub>2</sub>(Sm<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-d: Synthesis, Structure and Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(6), 912–921.
- Abbie C McLaughlin and J Paul Attfield. (2003). The Synthesis, Structure and Physical Properties of the Layered Ruthenocuprates RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Pb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>RuO<sub>8</sub>Cl. *ChemInform*, 34(36), 1–16. doi:10.1002/chin.200336199
- McLaughlin, A. C., Attfield, J. P., Liu, A. R. S., Jang, L., & Zhou, W. Z. (2004). Studies of microstructure and ruthenium valence in the ruthenocuprates Pb<sub>2</sub>RuSr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Cl and (Ru, M)Sr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (M = Sn, Nb). *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 834–838. doi:10.1016/j.jssc.2003.09.016
- Nigam, R., Pan, a., & Dou, S. (2008). Explanation of magnetic behavior in Ru-based superconducting ferromagnets. *Physical Review B*, 77(13), 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.77.134509
- Nigam, R. (2010). *University of Wollongong Thesis Collection Study of magnetic behaviour in Ru-based superconducting ferromagnets. Engineering*. University of Wollongong.
- Lynn, J., Chen, Y., Huang, Q., Goh, S., & Williams, G. (2007). Search for magnetic order in superconducting RuSr<sub>2</sub>Eu<sub>1.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. *Physical Review B*, 76(1), 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.76.014519
- Poole, C. P. (2007). *Superconductivity* (Second., p. 671). Netherlands: ELSEVIER.
- Shengelaya, a., Khasanov, R., Eshchenko, D., Felner, I., Asaf, U., Savić, I., Keller, H., et al. (2004). Coexistence of magnetism and superconductivity in Eu<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>RuSr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: A muon spin rotation and magnetization study. *Physical Review B*, 69(2), 2–7. doi:10.1103/PhysRevB.69.024517

- Xue, Y. Y., Lorenz, B., Baikalov, A., Cao, D. H., Li, Z. G., Chu, C. W., & Russer, C. (2002). Superconductivity, intragrain penetration depth, and Meissner effect of  $\text{RuSr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ . *Physical Review B*, 66(014503), 1–5.  
doi:10.1103/PhysRevB.66.014503
- Xue, Y., Lorenz, B., Cao, D., & Chu, C. (2003). Magnetic transitions and ferromagnetic clusters in  $\text{RuSr}_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ . *Physical Review B*, 67(18), 1–8.  
doi:10.1103/PhysRevB.67.184507
- Živković, I., Awana, V. P. S., Kishan, H., Balamurugan, S., Takayama-Muromachi, E., & Felner, I. (2007). Nonlinear magnetic response from the  $\text{Ru}_{0.9}\text{Sr}_2\text{YCu}_{2.1}\text{O}_{7.9}$  magnetosuperconductor and its resultant phase separation. *Journal of Applied Physics*, 101(9), 09G112. doi:10.1063/1.2711712

### XIII. APÉNDICES

En esta sección se presenta un breve resumen sobre conceptos básicos de superconductividad. Para un análisis más profundo consultar los textos publicados en la literatura como: *Introduction to superconductivity and high- $T_c$  materials*; Davor Pavuna, World Scientific. – *Introduction to superconductivity*; Michael Tinkham, McGraw-Hill. – *Superconductivity*; Charles Poole, Elsevier.

#### XIII.1 SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad es la desaparición completa de la resistencia eléctrica en una sustancia cuando se enfría por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura de transición crítica,  $T_c$ . El material es llamado normal por arriba de  $T_c$  lo cual solo significa que este no es superconductor. El fenómeno de superconductividad fue descubierto por Kamerlingh Onnes en 1911.

Además de la pérdida total de resistencia eléctrica, también ocurre un comportamiento magnético inusual en los superconductores, tiende a expulsar el campo magnético de su interior por debajo de  $T_c$ , esto resulta en la formación de un diamagnético perfecto. ¿Como sucede esto? Se crean corrientes en la superficie del material las cuales producen un campo magnético exactamente en contra del campo externo. Este comportamiento de diamagnetismo perfecto es llamado efecto Meissner y es el responsable de la levitación magnética en superconductores.

Resistencia cero y diamagnetismo perfecto, son parámetro críticos para la superconductividad y estos dos efectos son usados como criterio para definir si un material es superconductor. El estado superconductor puede ser removido, no solo calentado por arriba de  $T_c$ , sino también aplicando un campo magnético intenso o por aplicar una corriente crítica grande, arriba de cierto valor límite. La destrucción de la superconductividad por un campo magnético sucede de la siguiente manera: por debajo de  $T_c$  el estado superconductor tiene una menor energía que en el estado normal pero requiere la expulsión del flujo magnético. Esto a su vez cuesta un poco de energía magnética, la cual tiene que ser más pequeña que la energía de condensación adquirida en la transición de

fase al estado superconductor. Obviamente, si comenzamos a incrementar el campo magnético este alcanzará el punto donde el costo en la energía magnética será mayor que la energía ganada en la condensación y el superconductor llegará a ser parcial o totalmente normal. La superconductividad desaparecerá y el material retornará al estado normal si se aplica un campo magnético externo de intensidad mayor que algún valor crítico  $H_c$ , llamado campo crítico termodinámico.

El estado superconductor también puede ser destruido por pasar una corriente excesiva a través del material, la cual creará un campo magnético en la superficie de intensidad igual o mayor que  $H_c$ .

Existen dos tipos de superconductores, tipo I y tipo II. Elementos puros como: mercurio, plomo y titanio son ejemplos de superconductores tipo I. Superconductores cerámicos de alta temperatura tales como  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) and  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_9$  son ejemplos de superconductores tipo II.

Los superconductores tipo I son materiales que expulsan completamente el flujo magnético hasta  $H_c$ , después de este punto estos llegan a ser completamente normales. En la literatura antigua fueron llamados superconductores puros o suaves.

Para los superconductores tipo II existen dos campos críticos: el campo crítico inferior  $H_{c1}$  y el campo crítico superior  $H_{c2}$ . El campo magnético es expulsado completamente solo hasta  $H_{c1}$ . Los superconductores tipo II se comportan como superconductores tipo I por debajo de  $H_{c1}$ . Por encima de  $H_{c1}$  el campo magnético penetra parcialmente en el material hasta que el campo crítico superior  $H_{c2}$  es alcanzado. Arriba de  $H_{c2}$  el material retorna al estado normal.

Entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  se dice que el superconductor está en el estado mezclado. El efecto Meissner es solo parcial. Para campos aplicados  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , el campo magnético penetra el espécimen superconductor en la forma de filamentos microscópicos llamados vórtices.

Los vórtices consisten de un centro normal, en el cual el campo magnético es grande, rodeado por una región superconductora en la cual fluye una supercorriente persistente la cual mantiene el campo magnético dentro del vórtice. Cada vórtice transporta un flujo



magnético  $\Phi_0 = h/2e = 2.067 \times 10^{-15}$  Weber, donde  $h$  es la constante de Planck y  $e$  es la carga del electrón.

El efecto Meissner muestra que  $H = 0$  en el interior de un superconductor. Sin embargo esto, no puede ser cierto en la superficie de un superconductor. Para cancelar  $H$  se requieren corrientes en la superficie las cuales dan un aumento en la magnetización  $M$  por lo que en el interior de un superconductor  $M + H = 0$ . Como la resistividad es cero en esas corrientes de superficie, no disipan energía. Por lo tanto son llamadas supercorrientes. La anchura de la región de la muestra (medida de la superficie) a través de la cual fluye la supercorriente es llamada profundidad de penetración del campo magnético,  $\lambda$ . Esta es una de las cantidades características que caracterizan al superconductor.

Otro parámetro característico en los superconductores es la longitud de coherencia  $\xi$ , la cual está relacionada con la distancia entre los dos electrones que forman los pares de Cooper dentro del estado superconductor altamente relacionado.

La relación de las dos longitudes características, la cual se define como la relación Ginzburg-Landau,  $\kappa = \lambda/\xi$ ; es un parámetro importante que caracteriza el material superconductor. Cerca de  $T_c$  este parámetro es independiente de la temperatura y nos permite distinguir entre superconductores tipo I y tipo II. Si  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  se tiene un superconductor tipo I si  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  tenemos un superconductor tipo II.

La teoría BCS desarrollada por John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer explica la superconductividad cerca del cero absoluto. De acuerdo a la teoría BCS un electrón que pasa a través de la red de iones positivos de un superconductor, provoca una deformación de esta. La deformación de la red resultante o vibraciones de la red genera fonones. La interacción electrón fonón se desarrolla a través de una carga positiva alrededor del electrón y este exceso de carga positiva atrae otro electrón. La fuerza ejercida por los fonones es mayor que la ejercida por la repulsión natural entre los electrones. Es a través de este proceso que dos electrones, los cuales se repelen uno al otro, se unen para formar los pares de Cooper. Los pares de Cooper se comportan como un boson a temperaturas muy bajas por lo que forman un condensado Bose-Einstein. El acoplamiento de los pares Cooper existe sobre una longitud de algunos cientos de nanómetros. Esta longitud es referida como la longitud de coherencia, la cual se discutió anteriormente.

Cuando dos superconductores están separados por una capa delgada de material aislante o normal, los pares de electrones (Cooper) son capaces de tunelar a través de esta capa de un superconductor a otro. Este fenómeno es llamado efecto Josephson. Existen varios modos para que se lleve a cabo el tunelaje de pares de Cooper: (1) El efecto Josephson DC, o flujo de corriente DC  $J = J_0 \sin(\varphi)$  a través de la unión en ausencia de un campo eléctrico o un campo magnético, donde  $\varphi$  es un factor de fase y  $J_0$  es el máximo voltaje de corriente cero. (2) Efecto Josephson AC, relaciona el flujo de una corriente sinusoidal,  $J = J_0 \sin(\varphi - 4\pi e V t / h)$ , a través de una juntura con un voltaje aplicado  $V$ , donde  $\nu = 2eV/h$  es la frecuencia de oscilación.

