



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Síntesis y caracterización de los
superconductores ferromagnéticos**

**$\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ y
 $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$**

Tesis como Requisito para Obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias de Materiales

Presenta:

Ing. Paula Rebeca Realyvázquez Guevara

Directores:

Dr. José Andrés Matutes Aquino

Dr. Sergio García García

Chihuahua, Chihuahua.

Agosto 2007

Síntesis y caracterización de los
superconductores ferromagnéticos



y



A Dios que me acompaña en todo momento

A mi esposo Alejandro por el amor, confianza y apoyo incondicional en cada etapa de mi vida

A mi mamá Marcela y a mis hermanos Jazmín, Eduardo y Sara; quienes a pesar de la distancia, me han brindado su cariño y comprensión.

A mis suegros, Alicia y Víctor, por el gran apoyo que me brindaron.

¡Gracias por todo!, los quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y sabiduría para alcanzar esta meta.

A mi familia, por su amor y por su apoyo incondicional.

Al CIMAV, por brindarme la oportunidad de lograr mi superación académica.

A mis asesores Dr. José Andrés Matutes Aquino y Dr. Sergio García García por su gran colaboración y orientación durante el transcurso de mis estudios de maestría y desarrollo de la tesis.

Al Dr. Francisco Espinosa Magaña y al Dr. Luis Fuentes Cobas por el apoyo que me brindaron durante el desarrollo de la tesis, así como por compartir sus conocimientos conmigo durante la maestría.

A la M. en C. María Eugenia Botello por su apoyo, colaboración y consejos en esta etapa de mi vida.

Al Dr. Oscar Ayala Valenzuela y al M. C. Carlos Santillán por las mediciones realizadas para el desarrollo de mi tesis.

Al Ing. Enrique Torres por su disponibilidad en las mediciones a las muestras y su trato siempre amable.

A todos los doctores, que durante el transcurso de mi maestría compartieron conmigo su enseñanza.

ÍNDICE TEMÁTICO

| | |
|---|----|
| Resumen | 1 |
| Abstract | 3 |
| I. Capítulo 1: Introducción | 5 |
| 1.1 Introducción | 7 |
| 1.2 Hipótesis | 9 |
| 1.3 Objetivos | 9 |
| II. Capítulo 2: Marco Teórico | 11 |
| 2.1. Superconductividad | 13 |
| 2.1.1. Breve reseña histórica | 14 |
| 2.1.2. Tipos de superconductores | 15 |
| 2.1.3. Longitudes características de un superconductor | 18 |
| 2.2. Ferromagnetismo débil | 19 |
| 2.2.1. Interacción de intercambio Dzyaloshinsky Moriya | 21 |
| 2.3 Reseña de la coexistencia de dos fenómenos antagónicos | 21 |
| 2.4. El compuesto $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222) | 23 |
| 2.4.1 Estructura cristalina | 24 |
| 2.4.2. Estado de valencia mixta del Ru | 27 |
| 2.5 Superconductividad en $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222) | 27 |
| 2.5.1 Comportamiento granular de la transición superconductoras | 27 |
| 2.5.2. Otras propiedades superconductoras | 28 |
| 2.6 Ferromagnetismo débil en $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222) | 28 |
| 2.6.1 Escenarios propuestos | 29 |
| III. Capítulo 3: Metodología experimental | 31 |
| 3.1. Preparación de muestras | 33 |
| 3.1.1. Pesado y mezcla de los óxidos de partida | 35 |
| 3.1.2. Primer tratamiento térmico de calcinación | 38 |
| 3.1.3. Segundo tratamiento térmico de calcinación | 39 |
| 3.1.4. Tercer tratamiento térmico de calcinación | 39 |
| 3.1.5. Prensado | 39 |
| 3.1.6. Tratamiento final de oxigenación | 40 |
| 3.1.7. Consideraciones finales | 41 |

| | |
|--|-----------|
| IV. Capítulo 4: Resultados y discusión | 43 |
| <hr/> | |
| 4.1. Cálculos de densidad en verde y densidad final | 45 |
| 4.2. Difracción de rayos X (DRX) | 45 |
| 4.3. Refinamiento por el Método Rietveld | 47 |
| 4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 51 |
| 4.5. Análisis elemental semicuantitativo | 51 |
| 4.6. Resistencia en función de la temperatura y el campo | 53 |
| 4.7. Análisis termomagnético (TMA) | 58 |
| 4.8. Susceptibilidad AC | 59 |
| 4.9. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) | 60 |
| 4.10. Espectroscopia Mössbauer (MS) | 66 |
| | |
| V. Capítulo 5: Conclusiones | 75 |
| <hr/> | |
| 5.1. Conclusión | 77 |
| 5.2. Trabajos a futuro | 78 |
| | |
| Literatura citada | 79 |
| | |
| Apéndice | 83 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1. | Tres parámetros limitantes de la superconductividad. | 14 |
| Figura 2.2. | Diagrama de fases para un superconductor tipo I, en términos del campo magnético aplicado y la temperatura. | 16 |
| Figura 2.3. | Variación de los campos críticos H_{c1} y H_{c2} en función de la temperatura. | 17 |
| Figura 2.4. | Estructura cristalina del compuesto $\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$. | 25 |
| Figura 2.5. | Vista superior de la capa RuO_2 . | 25 |
| Figura 2.6. | Estructura cristalina del compuesto $\text{RuSr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$. | 26 |
| Figura 2.7. | Dependencia del campo coercitivo (H_c) para $\text{RuEu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$. | 28 |
| Figura 3.1. | Diagrama de flujo del proceso experimental. | 34 |
| Figura 3.2. | Balanza Marca Ohaus, modelo TS200S utilizada para pesar los óxidos. | 35 |
| Figura 3.3. | Horno Thermolyne 46100 utilizado para tratar la muestra térmicamente a 1000, 1020 y 1040 °C. | 36 |
| Figura 3.4. | Crisol de alta alúmina utilizado durante los tratamientos térmicos intermedios. | 39 |
| Figura 3.5. | Crisoles de alta alúmina en forma de canoa utilizados en el tratamiento final de oxigenación. | 40 |
| Figura 3.6. | Carbolite STF 14/75/450 utilizado durante la oxigenación de las pastillas. | 40 |
| Figura 4.1. | Seguimiento de la formación de la fase $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. | 46 |
| Figura 4.2. | Seguimiento de la formación de la fase $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. | 47 |
| Figura 4.3. | Refinamiento Rietveld al proponer una muestra monofásica de Ru-1222. | 48 |
| Figura 4.4. | Refinamiento Rietveld obtenido al proponer la presencia de dos fases cristalinas: Ru-1222 y Sr-2116. | 48 |
| Figura 4.5. | Refinamiento Rietveld obtenido al proponer la presencia de tres fases cristalinas: Ru-1222, Sr-2116 y Ru-1212. | 49 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Figura 4.6. | Análisis Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{-1222}$. | 50 |
| Figura 4.7. | Micrografía tomada a 4000X después del tratamiento de oxigenación. | 51 |
| Figura 4.8. | Uno de los análisis realizados a diez microregiones distintas. | 52 |
| Figura 4.9. | Dependencia de la resistencia en función del campo y de la temperatura, en la región de transición superconductora. | 54 |
| Figura 4.10. | Derivadas de la resistencia en función de la temperatura, en un campo constante. | 55 |
| Figura 4.11. | Primera y segunda derivada de la medición realizada a 14 T. | 56 |
| Figura 4.12. | Variación de las temperaturas críticas en función del campo magnético aplicado. | 57 |
| Figura 4.13. | Análisis termomagnético de la muestra Ru-1222. | 58 |
| Figura 4.14. | Gráfico de la susceptibilidad compleja (χ), mostrando, además, las componentes real (χ') e imaginaria (χ''). | 59 |
| Figura 4.15. | Partes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica. | 63 |
| Figura 4.16. | Función de pérdida de energía, $\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon}\right]$. | 64 |
| Figura 4.17. | OJDS derivada del análisis Kramers-Kronig. | 64 |
| Figura 4.18. | Dependencia del índice de refracción en función de la energía. | 65 |
| Figura 4.19. | Dependencia del coeficiente de extinción en función de la energía. | 65 |
| Figura 4.20. | Ajuste de espectro Mössbauer obtenido durante la primera aproximación. | 68 |
| Figura 4.21. | a) Probabilidad de distribución del desdoblamiento cuadrupolar y b) determinación de I.S. y Q.S. para los máximos observados en la probabilidad de distribución. | 70 |
| Figura 4.22. | Ajuste de espectro Mössbauer obtenido durante la segunda aproximación. | 71 |
| Figura 4.23. | Ajuste de espectro Mössbauer obtenido durante la tercera aproximación. | 73 |
| Figura 4.24. | Descompensación de carga local en el sitio Ru^{5+} debido a la introducción de un núcleo Mössbauer. | 74 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|------------|---|----|
| Tabla 3.1. | Cálculos estequiométricos para la muestra Ru-1222. | 36 |
| Tabla 3.2. | Cálculos estequiométricos para la muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222. | 37 |
| Tabla 4.1. | Cálculos de densidad en verde y densidad final. | 45 |
| Tabla 4.2. | Parámetros estructurales refinados para la muestra Ru-1222. | 50 |
| Tabla 4.3 | Resultados obtenidos durante el análisis semicuantitativo de las microregiones. | 51 |
| Tabla 4.4. | Comparativa de los porcentajes atómicos observados durante el análisis semicuantitativo y los porcentajes atómicos calculados. | 52 |
| Tabla 4.5. | Temperaturas de inicio de la transición, intra- e intergrano y temperatura a la cual se presenta resistencia cero; en función del campo aplicado. | 56 |
| Tabla 4.6. | Valores de los parámetros obtenidos durante la primera aproximación. | 69 |
| Tabla 4.7. | Valores de los parámetros obtenidos durante la segunda aproximación. | 71 |
| Tabla 4.8. | Valores de los parámetros obtenidos durante la tercera aproximación. | 72 |

LISTA DE ACRÓNIMOS

| | |
|---|---|
| AFM | Antiferromagnetismo |
| DOS | Densidad de estados |
| DRX | Difracción de rayos X |
| EELS | Espectroscopia de pérdida de energía de electrones |
| FC | Field cooling |
| FM | Ferromagnetismo |
| FWHM | Ancho a la altura media |
| H _{C1} | Campo crítico inferior |
| H _{C2} | Campo crítico superior |
| HSCT | Superconductores de alta temperatura |
| I.S. | Corrimiento isomérico |
| J _C | Densidad de corriente crítica |
| JDOS | Densidad de estados óptica común |
| MS | Espectroscopia Mössbauer |
| Q.S. | Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico |
| Ru _{0.915} Fe _{0.085} -1222 | Ru _{0.915} Fe _{0.085} Sr ₂ Eu _{1.4} Ce _{0.6} Cu ₂ O _{10-δ} |
| Ru-1212 | RuSr ₂ EuCu ₂ O _{8-δ} |
| Ru-1222 | RuSr ₂ Eu _{1.5} Ce _{0.5} Cu ₂ O _{10-δ} |
| SC | Superconductividad |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| SPV | Fase de vórtices espontánea |
| Sr-2116 | Sr ₂ EuRuO ₆ |
| T _C | Temperatura de transición superconductoras |
| T _M | Primer transición magnética |
| T _{M2} | Segunda transición magnética (T _{M2} < T _M) |
| TMA | Análisis termomagnético |
| T _N | Temperatura de Neel |
| WFM | Ferromagnetismo débil |
| YBCO | YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} |
| ZFC | Zero field cooling |

RESUMEN

Los ruteno-cupratos son una familia de materiales en las cuales coexisten dos fenómenos antagónicos: la superconductividad y el ferromagnetismo. En este trabajo de tesis se reporta la síntesis y caracterización del superconductor ferromagnético $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222), fabricado, por el método cerámico, a partir de óxidos cerámicos de pureza > 99.9%. Dicho compuesto se obtuvo a partir de una mezcla estequiométrica de RuO_2 , SrCO_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 y CuO ; la cual fue sometida a varios tratamientos térmico intermedios y a un tratamiento de sinterización en atmósfera de oxígeno. De manera adicional, se sintetizó una muestra dopada con 0.5% atómico de hierro enriquecido (^{57}Fe), con composición nominal $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. Se emplearon diversas técnicas de caracterización, tales como: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, resistencia en función de la temperatura, análisis termomagnético, susceptibilidad AC, espectroscopia de pérdida de energía de electrones y espectroscopia Mössbauer. El compuesto Ru-1222 pertenece al grupo espacial $I 4/mmm$. Utilizando el método Rietveld, se determinó que la fase Ru-1222 corresponde el 95.05% del peso total, con parámetros $a = b = 3.838545 \text{ \AA}$ y $c = 28.453840 \text{ \AA}$. La adición del 0.5% atómico de hierro enriquecido no produce grandes variaciones en los parámetros cristalinos, ya que, $a/b = 3.836196 \text{ \AA}$ y $c = 28.456144$. La microestructura presenta granos en forma de placas, del orden de $\sim 5 \mu\text{m}$, los cuales se encuentran rodeados por una fracción significativa de granos más pequeños del orden de $\sim 2 \mu\text{m}$ de morfología irregular. Las temperaturas de inicio de la transición superconductora, así como las temperaturas de transición intra- e intergrano y la temperatura a la cual se presenta resistencia cero; decrecen a medida que aumenta el campo magnético aplicado. La muestra presenta dos transiciones magnéticas en $T_M = 196 \text{ K}$ y en $T_{M2} = 138 \text{ K}$. El análisis Kramers-Kronig, derivado del espectro EELS en la región de bajas energías, indica la presencia de un plasmón a 4.85 eV y dos transiciones interbanda en 9.6 y 27.2 eV . El espectro Mössbauer del compuesto $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222 obtenido a temperatura ambiente fue ajustado a un modelo de líneas Lorentzianas formado por tres dobletes debidos a la interacción cuadrupolar eléctrica. Estadísticamente, este modelo fue el más aceptable, con un criterio de bondad del ajuste (chi cuadrada) igual a 638.2131 . Cada doblete cuadrupolar eléctrico corresponde a una posición del Fe con una vecindad atómica y cristalográfica diferente.

ABSTRACT

The rutheno-cuprates are a family of materials in which two antagonistic phenomena coexist: superconductivity and magnetism. The synthesis and characterization of the ferromagnetic superconductor $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222), prepared by solid state reaction using oxides with purity >99.9%, is reported in this thesis. The compound was prepared using stoichiometric amounts of RuO_2 , SrCO_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 and CuO powders; intermediate calcinations and a final oxygen treatment were performed. In addition, a 0.5 at.% ^{57}Fe -doped sample was sinterized with nominal composition $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$. Several characterization techniques were used, such as X ray diffraction, scanning electron microscopy, resistance as function of temperature, thermomagnetic analysis, AC susceptibility, electron energy loss spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The Ru-1222 compound has the space group $I 4/mmm$. By Rietveld method, it was determined that Ru-1222 phase corresponds to 95.05 wt%, with unit-cell parameters $a = b = 3.838545 \text{ \AA}$ and $c = 28.453840 \text{ \AA}$. Doping the sample with 0.5 at.% ^{57}Fe does not produce great variations in the crystalline parameters, since, $a/b = 3,836196 \text{ \AA}$ and $c = 28.456144 \text{ \AA}$. The microstructure presents plate-like grains of about $\sim 5 \mu\text{m}$ in size, surrounded by smaller irregular grains of $\sim 2 \mu\text{m}$. The onset, intra- and intergrain transitions and the zero resistance temperatures decrease as the applied field increases. The sample exhibit two magnetic transitions at $T_M = 196 \text{ K}$ and at $T_{M2} = 138 \text{ K}$. Kramers-Kronig analysis, performed on low-energy spectrum, indicates the presence of a plasmon in 4.85 eV and two interband transitions in 9.6 and 27.2 eV. Mössbauer spectrum of $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222 compound obtained at room temperature was fitted with three quadrupolar doublets of Lorentzian line-shape. Statistically, this model was the most acceptable, with a goodness-of-fit criterion (chi square) equal to 638.2131. Each electric-quadrupole split doublet corresponds to a Fe position with different atomic and crystallographic vicinity.

CAPITULO 1.

Introducción

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción

El magnetismo y la superconductividad son dos fenómenos mutuamente excluyentes. Se sabe que al aplicar un campo magnético por encima de un valor crítico destruye las propiedades superconductoras; además, como se observa en la tabla periódica, los elementos magnéticos (como el hierro, níquel, entre otros) no son superconductores (al menos a presión ambiente).

Sin embargo, en 1995, se descubrieron los ruteno-cupratos; compuestos que presentan simultáneamente los fenómenos de superconductividad y ferromagnetismo, dos fenómenos físicos que se pensaba eran incompatibles. Existen dos familias de ruteno-cupratos: $\text{RuSr}_2(\text{Gd}, \text{Eu})\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) y $\text{RuSr}_2(\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222) (Bauernfeind, *et al.*, 1995).

El descubrimiento de este tipo de materiales proporcionó la interesante posibilidad de disponer, de manera natural, de un sistema de multicapas ferromagnéticas (planos Ru-O₂) y superconductoras (planos Cu-O₂) a nivel atómico. Actualmente, el estudio de dicha coexistencia excepcional recibe una gran atención.

Durante los primeros años posteriores al descubrimiento de estos materiales algunos trabajos defendieron la hipótesis de que **estos fenómenos tenían lugar como estados segregados, es decir, que no compartían el volumen de la celda**. En esta interpretación se propuso que regiones ferromagnéticas en estado normal estaban embebidas en una matriz superconductora (Xue, *et al.*, 2003a). Estudios posteriores demostraron que el **estado superconductor se establece en todo el volumen del material** (Felner, *et al.*, 2004).

Algunas características de estos sistemas tan complejos son: interacciones antiferromagnéticas (AFM) y ferromagnéticas (FM) competitivas (Butera, *et al.*, 2001), magnetismo itinerante de la sub red de Ru (McCrone, *et al.*, 1999), transiciones spin-flop (García, *et al.*, 2003), desviaciones de la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de transición magnética (Xue, *et al.*, 2003b), diferentes estados de valencia de los iones

de Ru (Butera, *et al.*, 2001), interacciones de intercambio del tipo Dzyaloshinsky-Moriya (Felner, *et al.*, 2002), separación de fase magnética en partículas de tamaños nanométricos (Xue, *et al.*, 2001) y una respuesta dinámica típica de un estado spin-glass (Cardoso, *et al.*, 2005). El conocimiento de los detalles de la estructura magnética es de primera importancia para comprender el establecimiento del parámetro de orden coherente superconductor a través de las capas de RuO₂.

En el caso de la serie de compuestos del tipo Ru-1222, todavía no existe una caracterización definitiva del orden magnético. Este sistema es el más interesante de las dos familias de ruteno-cupratos, debido al fuerte carácter bidimensional de la estructura cristalina¹ y a la presencia de interacciones ferro- y antiferromagnéticas competitivas que llevan a un orden magnético frustrado² y al surgimiento de un estado de “cluster-glass” (García, *et al.*, 2006). Si bien, se han realizado diversos estudios en ambas familias de ruteno-cupratos, aún existen muchas incógnitas.

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron los compuestos RuSr₂Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O_{10-δ} y Ru_{0.915}Fe_{0.085}Sr₂Eu_{1.4}Ce_{0.6}Cu₂O_{10-δ} por medio del método cerámico. Las muestras obtenidas se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Resistencia por el método de cuatro puntas en línea, Susceptibilidad AC, Análisis termomagnético (TMA), Espectroscopia por pérdida de energía de electrones (EELS) y Espectroscopia Mössbauer (ME).

¹ Dada la gran separación entre las capas de RuO₂ y a la ausencia (o mínima) anisotropía XY, se puede decir que el sistema es bidimensional.

² Un sistema está frustrado si no puede minimizar simultáneamente la energía de cada par de espines en la red. La frustración se genera por la competencia entre interacciones de diferentes tipos (interacciones competitivas ferromagnéticas y antiferromagnéticas, o interacciones competitivas entre vecinos próximos y vecinos más cercanos a los vecinos próximos) o por la topología de la red (o sea, redes triangular, kagomé o pyrochlore con interacciones antiferromagnéticas entre vecinos más próximos, etc.)

1.2 Hipótesis

Mediante un procedimiento de fabricación, con tiempos de tratamiento térmico y de sinterización optimizados, es posible obtener un ruteno-cuprato que sea ferromagnético y superconductor.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar muestras de $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ y $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$, y llevar a cabo una caracterización estructural, magnética y eléctrica.

1.3.2. Objetivos particulares

- Obtener muestras cerámicas de los superconductores ferromagnéticos $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ y $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$.
- Caracterizar la estructura cristalográfica y la microestructura del compuesto obtenido a través de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Caracterizar las propiedades de las muestras por medio de diversas técnicas eléctricas, magnéticas y espectroscópicas.

CAPITULO 2.

Marco Teórico

Marco Teórico

2.1 Superconductividad

La superconductividad es uno de los descubrimientos más sorprendentes del siglo XX. Es un estado en el que algunos materiales presentan una resistencia eléctrica nula y excluyen totalmente el campo magnético (son diamagnéticos perfectos³). Esta combinación de efectos eléctricos y magnéticos recibe el nombre de *estado superconductor*. Esta propiedad no puede ser explicada mediante la teoría clásica de la resistencia eléctrica, por lo cual se han tenido que desarrollar nuevas teorías que expliquen la existencia del estado superconductor; sin embargo, aún no existe una teoría que explique totalmente el fenómeno.

La transición del estado normal al superconductor, en ausencia de campo magnético, es una transición de fase de segundo orden⁴.

El estado superconductor se mantiene estable mientras la temperatura, el campo magnético o la densidad de corriente no superen determinados valor críticos (T_c , H_c y J_c) característicos del material (figura 2.1).

³ Fenómeno también conocido como superdiamagnetismo. Se caracteriza por la ausencia completa de permeabilidad magnética ($\chi = -1$) y por la exclusión completa del campo magnético en el interior del material. Para ello, el superconductor crea unas “corrientes de apantallamiento” que generan un campo magnético que cancelan el campo externo aplicado. Gracias a este fenómeno, el cual recibe el nombre de Efecto Meissner, es posible la levitación magnética.

⁴ En termodinámica, se dice que una transición es de primer orden si existe una discontinuidad en el volumen y en la entropía, por ejemplo, una transición líquido-gas. En una transición de segundo orden, tanto el volumen como la entropía son funciones continuas. Durante esta transición, existe una discontinuidad en el calor específico a la temperatura T_c , donde la contribución electrónica a la capacidad calorífica tiene forma exponencial, lo cual sugiere la existencia de una banda prohibida de energía.

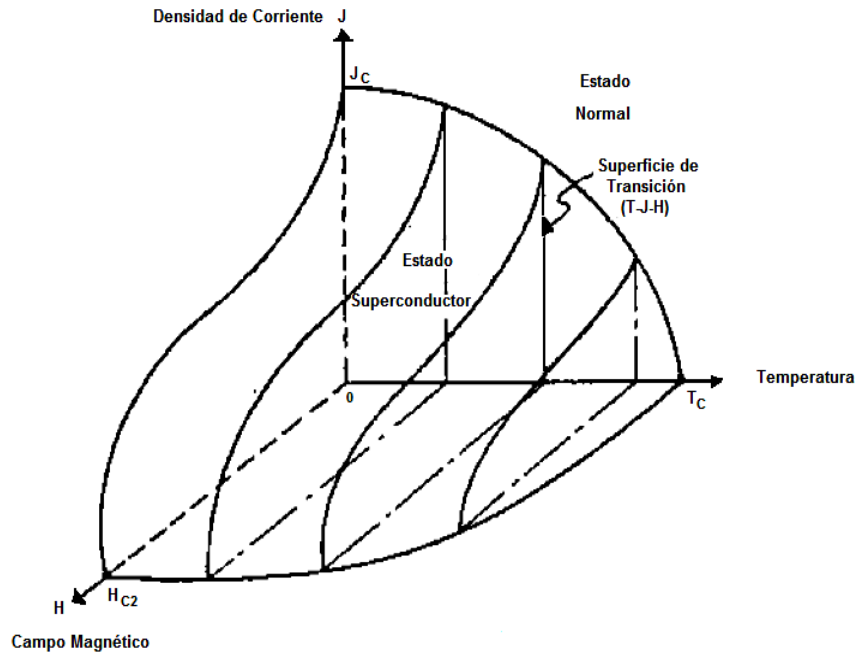


Figura 2.1. Tres parámetros limitantes de la superconductividad. Si cualquiera de estos tres parámetros excede su valor crítico, aún y cuando los otros dos parámetros se encuentren por debajo de sus valores críticos, se pierde el estado superconductor.

2.1.1 Breve Reseña Histórica

En 1911, el doctor Heike Kamerlingh Onnes descubrió que la resistividad del mercurio caía rápidamente a cero cuando la muestra se enfriaba por debajo de los 4.2 K (punto de ebullición del helio líquido). En los años siguientes, se descubrieron otros elementos metálicos que exhibían superconductividad a muy bajas temperaturas.

En 1933, Meissner y Ochsenfeld descubrieron una característica distintiva del estado superconductor: un diamagnetismo perfecto.

En 1934, F. y H. London proponen un modelo simple de dos fluidos. Este modelo explica el efecto Meissner y predice la longitud de penetración, λ .

En 1950, Vitaly Ginzburg y Lev Landau proponen la teoría fenomenológica de la superconductividad (también conocida como la teoría macroscópica).

En 1957, Alexei Abrikosov estudió el comportamiento de los superconductores en la presencia de un campo magnético externo y descubrió que estos materiales podían clasificarse en superconductores de tipo I y tipo II. En ese mismo año, John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer propusieron la teoría microscópica de la superconductividad (también conocida como teoría BCS). Dicha teoría se basa en la existencia de los llamados pares de Cooper, que son parejas de electrones ligados entre sí y que se forman, según la teoría BCS, por la interacción atractiva de dos electrones inducida por un fonón.

En 1962, Brian Josephson postuló que una supercorriente puede atravesar una capa muy fina de aislante ($\sim 10 \text{ \AA}$) por efecto túnel.

En los años 70's se descubrieron los compuestos RMO_6S_8 y RRh_4B_4 ($\text{R} = \text{Tierra rara}$) en los cuales coexisten un orden magnético de largo alcance (antiferromagnetismo) y la superconductividad.

En 1986, George Bednorz y Klaus Alex Müller encontraron evidencias de superconductividad en las cerámicas de LaBaCuO ($T_c \sim 30\text{K}$).

En 1987, un grupo de Alabama y Houston, coordinados por K. Wu y Paul Chu, descubrieron el cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) con una $T_c = 92 \text{ K}$. Esta fue la primera vez que un superconductor presentaba una temperatura crítica por encima del nitrógeno líquido. A partir de este momento comenzó la revolución de los superconductores de alta temperatura (HTSC).

En 1995 se descubren los ruteno-cupratos; compuestos en los cuales coexiste la superconductividad con un ferromagnetismo débil.

2.1.2 Tipos de superconductores

Superconductores de Tipo I

Materiales donde la superconductividad existe solo bajo una temperatura crítica y por debajo de un único campo crítico. Poseen la propiedad de excluir totalmente el campo magnético del interior del material (figura 2.2).

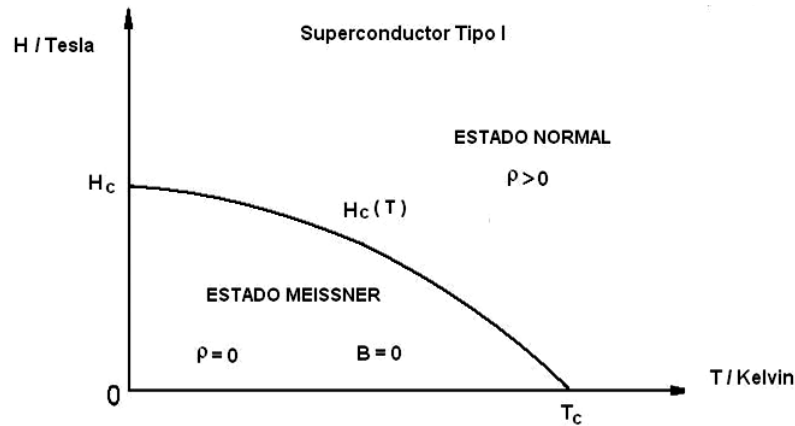


Figura 2.2. Diagrama de fases de un material superconductor Tipo I, en términos del campo magnético aplicado y la temperatura.

Existen 30 metales puros que presentan superconductividad a temperaturas muy bajas. Este tipo de superconductores los describe perfectamente la teoría BSC.

Una vez que el campo magnético, la densidad de corriente o la temperatura alcanzan sus valores críticos el superconductor vuelve a su estado normal perdiendo sus propiedades.

En este tipo de materiales, H_c es muy pequeño; consecuentemente, J_c también es pequeño. Razón por la cual este tipo de superconductores es poco interesante para aplicaciones eléctricas o magnéticas.

Superconductores Tipo II

Los superconductores de tipo II se comportan de una forma ligeramente distinta. Estos superconductores son materiales más complejos.

Se denominan “superconductores *imperfectos*”, en el sentido en que el campo realmente penetra en forma de líneas de flujo magnético cuantizado, llamadas vórtices.

Este tipo de superconductores poseen dos campos críticos distintos para una misma temperatura, el campo crítico H_{C1} y el campo crítico superior H_{C2} (figura 2.3). Si un superconductor de tipo II se encuentra a una temperatura inferior a T_c y con un campo magnético aplicado menor que H_{C1} , se comporta como un superconductor del tipo I. De nuevo a temperaturas inferiores a T_c pero con un campo magnético superior a H_{C2} , el material pasa a estado normal. Sin embargo, con campos aplicados entre H_{C1} y H_{C2} , este tipo de

superconductores admiten vórtices en su interior, que tienden a alinearse con el campo magnético aplicado. Por este motivo, cuando a un superconductor de tipo II se le aplica un campo magnético entre H_{C1} y H_{C2} se dice que se encuentra en el estado mixto o de vórtices. Cada vórtice porta un cuanto de flujo Φ_0 de valor $h/2e$ (siendo h la constante de Planck y e la carga del electrón) y se ve rodeado por supercorrientes que apantallan el campo magnético asociado del resto del superconductor. Con el fin de minimizar la energía libre de este estado, los vórtices se ordenan en una red (triangular en la mayoría de los casos) conocida como red de vórtices. Los superconductores de tipo II fueron descubiertos por Shubnikov en 1937. Abrikosov, en 1957, desarrolló una teoría que explica su comportamiento.

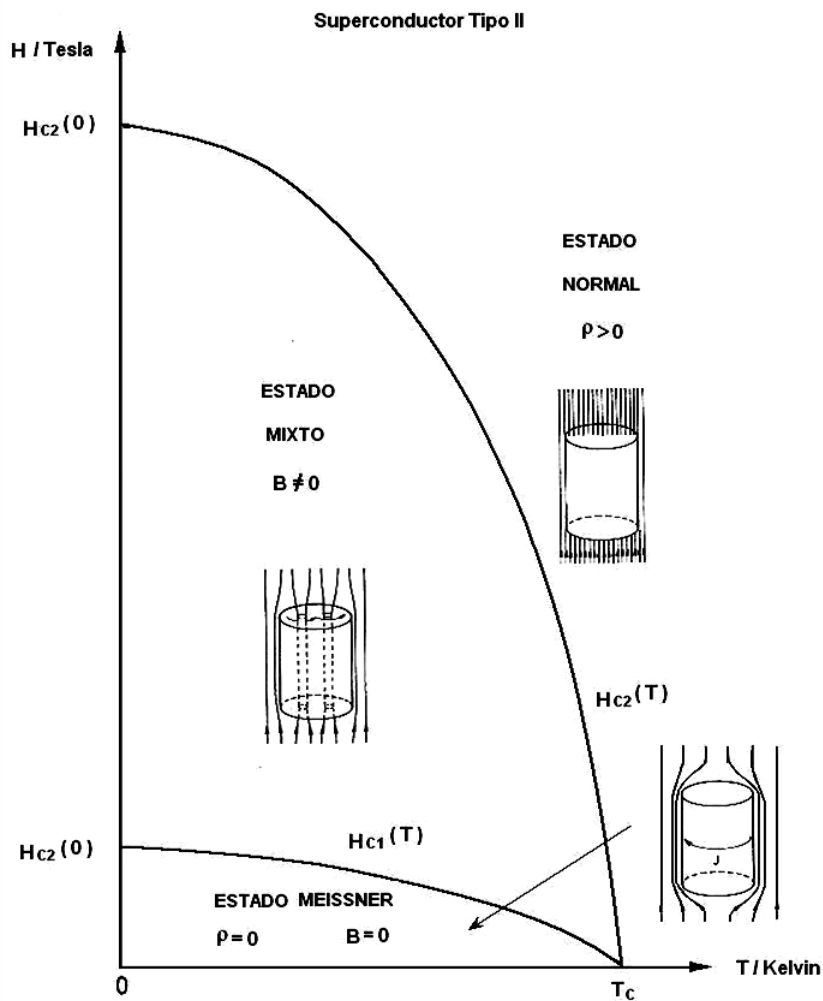


Figura 2.3. Variación de los campos críticos H_{C1} y H_{C2} en función de la temperatura. El campo crítico superior H_{C2} puede ser muy grande, incluso por encima de 100 Teslas. A diferencia de los superconductores tipo I, en este tipo de materiales la magnitud del campo crítico superior es mucho mayor. En un superconductor tipo II, H_{C2} puede llegar a tomar

valores de hasta 200 T (YBCO). Ésta es la razón de su uso preferencial respecto a los del tipo I.

2.1.3 Longitudes características de un superconductor

El estado superconductor está caracterizado en términos de dos longitudes características del material: la longitud de penetración λ y la longitud de coherencia ξ .

Longitud de penetración (λ)

Para expulsar el campo dentro del interior del material, el superconductor crea unas corrientes denominadas “corrientes de apantallamiento”. Únicamente aparecen cuando hay un campo magnético externo al material y se misión es crear otro campo opuesto al exterior, de forma que el resultado entre estos dos campos dé un campo nulo en el interior.

Como no puede existir un campo en el interior y la corriente es una fuente de generación de campo magnético (ley de Biot-Savat), las corrientes de apantallamiento no pueden pasar a través del superconductor, por lo que fluyen exclusivamente por la superficie.

Sin embargo, físicamente las corrientes de apantallamiento no pueden fluir únicamente sobre la superficie. Si esto ocurriera, existiría una capa de corriente con espesor nulo, lo cual implicaría que la densidad de corriente sería infinita.

Por lo que, en realidad, las corrientes fluyen por una capa superficial muy fina, cuyo espesor es del orden de 10^{-7} m (este valor varía según el superconductor).

Consecuentemente, la intensidad de campo en el interior no cae abruptamente a cero, sino que se atenúa exponencialmente en la región donde fluyen las corrientes de apantallamiento hasta volverse cero en el interior del superconductor.

Del análisis físico anterior, se deduce que las corrientes y campos magnéticos en los superconductores sólo pueden existir dentro de una capa superficial de grosor λ , la cual se conoce como profundidad de penetración de London. Este parámetro es función de la temperatura.

Longitud de coherencia (ξ)

El concepto de coherencia consiste en la idea de que la superconductividad es debida a la interacción mutua y a la correlación del comportamiento de los electrones, la cual se extiende a distancias considerables. La distancia máxima hasta la cual los pares de electrones están correlacionados para producir un par Cooper se conoce como longitud de coherencia intrínseca, ξ_0 . Los pares de electrones pueden estar separados varios miles de espaciados atómicos, pues es una interacción de largo alcance. ξ_0 es una longitud característica de un superconductor puro; en materiales impuros y aleaciones, la longitud de coherencia, ξ , es menor que ξ_0 , debido a que las impurezas y defectos perturban la coherencia.

Parámetro Ginzburg-Landau

El parámetro de Ginzburg Landau (GL), $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$, determina la respuesta de un superconductor ante un campo magnético. Para $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ el campo es expulsado del superconductor (superconductores tipo I) y para $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ el campo penetra parcialmente en de vórtices (superconductores tipo II).

2.2 Ferromagnetismo débil

El magnetismo es otro fenómeno muy interesante, cuyo descubrimiento data desde hace mucho más tiempo atrás. En 1892, B. Rózing propuso la primera hipótesis que relacionaba el ferromagnetismo con el ordenamiento de los momentos electrónicos en los átomos. Esta hipótesis fue confirmada con los experimentos de A. Einstein, W. J. de Haas y Barnett.

En 1928, Frenkel, y posteriormente Heisenberg, establecieron que el ferromagnetismo es una propiedad cuántica especial de un sistema de electrones que interactúan electrostáticamente. Ambos demostraron que si existe una interacción electrostática intensa entre los electrones, puede resultar conveniente, desde el punto de vista energético, el estado con orientación paralela de los espines. Cálculos mecanocuánticos detallados de la

interacción eléctrica de dos electrones, teniendo en cuenta el espín, conducen a esta conclusión. En la expresión de la energía de interacción resultante, además del término coulombiano puramente clásico, figura un término adicional específicamente cuántico, dependiente de la orientación mutua de los espines. Esta energía adicional recibe el nombre de energía de intercambio. En el caso más simple, de interacción entre dos electrones, dicha energía se puede representar de la siguiente manera:

$$E_{int} = -J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad (2.1)$$

donde J es un parámetro, con dimensión de energía, llamado integral de intercambio y $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ son los vectores unitarios de los espines. Esta energía de intercambio es isotrópica, es decir, no depende de la dirección cristalográfica y solamente depende de la orientación relativa de los vectores de espín \vec{S}_1 y \vec{S}_2 .

La integral de intercambio, en el caso más simple, es igual a las semidiferencias de las energías de los estados singlete y triplete:

$$J = \frac{1}{2}(E_s - E_t) \quad (2.2)$$

Recordemos que el estado singlete es el estado con espín resultante nulo $S = 0$ y el triplete el de espín $S = 1$. Cuando $J > 0$, tenemos que $E_t < E_s$ y, en el estado triplete fundamental, los espines de ambos electrones son paralelos. Este caso corresponde al orden ferromagnético. Caso contrario, si $J < 0$, tenemos que $E_t > E_s$, y los espines son antiparalelos, el cual corresponde al orden antiferromagnético.

Para explicar teóricamente estos fenómenos, Heisenberg elaboró un modelo donde se supone que los momentos magnéticos que forman la estructura, ferromagnética o antiferromagnética, se encuentran localizados cerca de los nudos de la red cristalina. En este modelo, el ferromagnetismo o el antiferromagnetismo se deben al ordenamiento de los momentos magnéticos de los iones vecinos con capas d o f incompletas. La interacción de intercambio entre los iones vecinos se llama de intercambio directo (interacción típica para metales 3d: Fe, Co, Ni).

2.2.1. Interacción de Superintercambio Dzyaloshinsky Moriya

Un tratamiento más completo de la energía de intercambio consiste en incluir, desde el principio, la energía de interacción espín-órbita. En este caso, surge un término pequeño adicional de energía de intercambio anisotrópico conocida como interacción de Dzyaloshinsky-Moriya de la forma

$$-\vec{D}(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \quad (2.3)$$

donde \vec{D} es un vector que se encuentra a lo largo del eje de alta simetría. Cuando el vector \vec{D} se encuentra a lo largo del eje c de un cristal hexagonal, romboédrico o tetragonal; ocurre “spin-canting” si los vectores \vec{S}_1 y \vec{S}_2 se encuentran contenidos en el plano basal de dicho cristal. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, en la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) por encima de la temperatura de Morin, $T_{\text{Morin}} = 260$ K, donde la magnetización (M) es ~ 2 KA/m. A la temperatura de Morin ocurre una transición de reorientación de los espines, y a temperaturas más bajas la anisotropía magnetocristalina provoca que las magnetizaciones de las subredes se alineen a lo largo del eje c, de manera que $-\vec{D}(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) = 0$ y desaparezca el débil momento magnético (Nalwa, 2000).

2.3 Reseña de la coexistencia de dos fenómenos antagónicos

La interacción del magnetismo y la superconductividad es un problema fundamental de física de la materia condensada y ha sido estudiada tanto experimental como teóricamente durante casi cuatro décadas.

El estudio de esta interacción inició en los años 60 cuando B. T. Matthias demostró que una pequeña concentración de impurezas magnéticas de tierras raras (alrededor del 1%) en diversos superconductores, era suficiente para destruir la superconductividad.

A. A. Abrikosov y L. P. Gorkov (1961) explicaron este hecho teniendo en cuenta la dispersión de los electrones por los momentos magnéticos localizados, que impedían la formación de

pares de Cooper. La teoría de Abrikosov y Gorkov (AG) no es válida para altas concentraciones de momentos magnéticos. Para entender la coexistencia del magnetismo y la superconductividad en sistemas que contienen una alta densidad de momentos magnéticos localizados, Gorkov y Rusinov (1964) extendieron la teoría de AG y tuvieron en cuenta fenómenos magnéticos. Concluyeron que el ferromagnetismo destruía la superconductividad debido a que los electrones de conducción quedarían polarizados por medio de la interacción de intercambio con los momentos magnéticos ordenados. Desde 1959 Ginzburg había predicho que la superconductividad y el ferromagnetismo en un superconductor de tipo I podrían difícilmente coexistir debido a que la inducción magnética causada por la magnetización sería mayor que el campo crítico del superconductor. Para los superconductores de tipo II esta conclusión deber ser modificada. Y es que según Ginzburg, no pueden coexistir estados que sean espacialmente homogéneos tanto desde el punto de vista del magnetismo como el de la superconductividad. Es decir, estados en los que coexistan en el mismo volumen microscópico, el parámetro de orden superconductor con un campo magnético finito.

El estudio de los materiales magnéticos-superconductores se inició con el descubrimiento de los compuestos RRh_4B_4 y RMo_6S_8 ($R =$ Tierra rara) y recientemente se ha revitalizado con el descubrimiento del sistema RNi_2B_2C . En estos tres sistemas, coexisten los estados ordenados de superconductividad y ferromagnetismo (FM). El inicio de la superconductividad es a $T_c \sim 2-15$ K; mientras el orden FM aparece a menores temperaturas (excepto para el $DyNi_2B_2C$); de esta manera, la relación $T_N/T_c \sim 0.1 - 0.5$. La subred de R se encuentra electrónicamente aislada de los planos Cu-O, por lo que no provoca ningún efecto adverso sobre el estado superconductor.

Sin embargo, en 1995 se descubre el compuesto $RuSr_2R_{2-x}Ce_xCu_2O_{10-\delta}$, donde $R =$ Eu o Gd, también conocido como Ru-1222, siendo el primer cuprato en el cual coexistía la superconductividad (SC) con un ferromagnetismo débil (W-FM); posteriormente se descubrió el $RuSr_2GdCu_2O_8$ (Ru-1212) (Bauernfeind, *et al.*, 1995). Es importante mencionar que la síntesis de ambos compuestos en fase pura ha sido un problema importante, dada la formación de los compuestos magnéticos $SrRuO_3$ y Sr_2EuRuO_6 . (Felner, *et al.*, 1997).

Estos compuestos, se sintetizaron con la idea de insertar capas metálicas dentro de la estructura laminada de un cuprato superconductor de alta T_c con la finalidad de incrementar la densidad de corriente crítica de este compuesto. Las capas de RuO_2 poseen la misma

coordinación cuadrada planar de los planos CuO_2 , así como una longitud de enlace similar; razón por la cual era factible insertar dichas capas dentro de los cupratos. Estudios subsecuentes revelaron que esta clase de materiales exhibían orden ferromagnético a una temperatura de Curie por encima de la temperatura de transición superconductor (Felner, *et al.*, 1997).

La superconductividad es atribuida a los planos CuO_2 ; mientras el ferromagnetismo está confinado a la subred del rutenio (Ru). En ambos sistemas, el orden magnético no se desvanece al establecerse el estado superconductor, al contrario, se mantiene y coexiste con dicho estado.

2.4 El compuesto $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222)

En el caso específico del compuesto Ru-1222, presenta dos transiciones magnéticas alrededor de 110-180 K y una superconductividad en todo el volumen por debajo de $T_C = 32-50$ K, dependiendo del método de preparación (I. Felner, *et al.*, 2000).

El dopaje por huecos de los planos CuO_2 se controla mediante variaciones apropiadas de la concentración de cerio (Ce) (Felner, *et al.*, 2002) y/o incrementando la concentración de oxígeno (O). La superconductividad aparece para contenidos de cerio entre 0.4-0.8, presentando la máxima $T_C = 35$ K para $\text{Ce} = 0.5 - 0.6$.

En ese tipo de compuestos $T_M/T_C \sim 4$, mostrando un comportamiento contrario al observado en los sistemas intermetálicos. Estudios realizados por calor específico muestran un importante salto en T_C y la magnitud de $\Delta C/T$ (0.08 mJ/gK^2) indica claramente la presencia del establecimiento de la superconductividad en todo el volumen (Chen, *et al.*, 2001). Experimentos realizados por espectroscopia túnel de barrido (Felner, *et al.*, 2000), rotación de muones (Shengelaya, *et al.*, 2004), espectroscopia Raman (Williams y Ryan, 2001) y experimentos magnético ópticos han demostrado la coexistencia de ambos estados dentro de un mismo grano cristalino.

En el compuesto Ru-1222, el estado ferromagnético débil surge como resultado de un acoplamiento de intercambio asimétrico del tipo Dzyaloshinsky-Moriya (DM) (Dzyaloshinsky, 1958) entre los momentos vecinos del rutenio, inducido por una distorsión local que rompe la simetría tetragonal de los octaedros de RuO_6 .

Las propiedades magnéticas más importantes de los compuestos Ru-1222 son:

- a) Un momento magnético negativo en las mediciones de ZFC con campos aplicados pequeños (H_{ext}).
- b) Lazos de histéresis ferromagnéticos, los cuales presentan un fuerte incremento del campo coercitivo en el estado superconductor, cuando $T < T_C$.
- c) Presenta fase de vórtices espontánea (SVP) (Sonin y Felner, 1997). La presencia de vórtices es causada por el campo interno $B_{\text{int}} = 4\pi M$ (el cual es mayor que H_{c1}) de la subred del rutenio.
- d) A un H relativamente bajo ($\sim 1-5$ Oe), no presentan señal diamagnética en la rama FC. La ausencia de efecto Meissner puede ser resultado de la formación de SVP y/o por el alto momento inducido del rutenio por el campo externo a T_M , el cual enmascara dicho efecto.

2.4.1 Estructura cristalina y difracción de rayos X

La estructura del sistema Ru-1212 (figura 2.4) es comparable a la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), con las siguientes sustituciones: el Y y el Ba son remplazados por Eu y Sr, respectivamente; mientras que los iones de Cu de las cadenas de CuO se encuentran reemplazados por iones de Ru (McLaughlin, *et al.*, 1999).

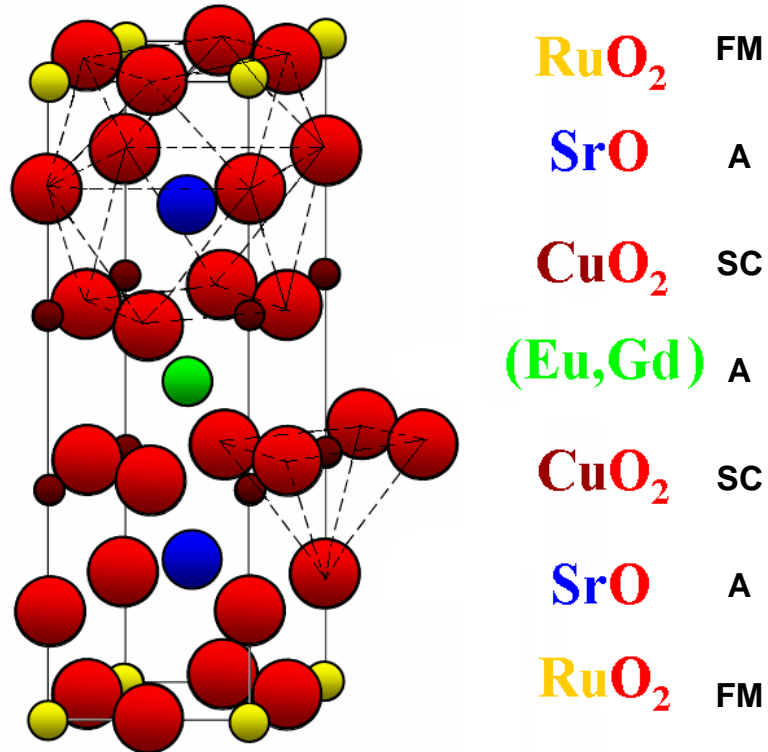


Figura 2.4: Estructura cristalina del compuesto $\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$, donde $\text{R} = \text{Eu, Gd}$. Como se puede observar, el compuesto consiste de una secuencia alternada de capas, ordenadas a lo largo del eje c , que presentan ferromagnetismo débil (FM), que son aislantes (A) y que exhiben superconductividad (SC) (Figura obtenida de Kuz',micheva, *et al.*, 2001)

En dicha estructura, los iones de cobre se encuentran rodeados un poliedro de coordinación con geometría de pirámide cuadrada; mientras que los iones de rutenio se localizan en el centro de octaedros de oxígeno, los cuales se encuentran rotados (de manera alterna) 14° a favor o en contra de las manecillas del reloj (figura 2.5). Esta rotación es importante para comprender el orden magnético de los iones de rutenio y se conserva igual en el sistema Ru-1222. El sistema Ru-1212 pertenece al grupo espacial $\text{P4}/\text{mmm}$, con dimensiones $a/b \approx 5.43 \text{ \AA}$ y $b \approx 11.56 \text{ \AA}$ (Nachtrab, 2006).

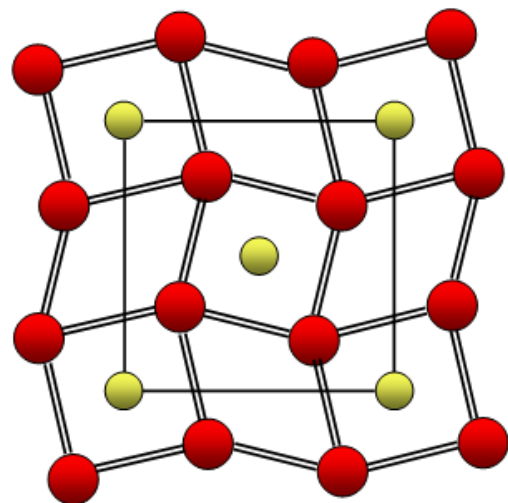


Figura 2.5: Vista superior de la capa RuO_2 . Los octaedros se encuentran rotados sobre el eje c (Figura obtenida de Nakamura, *et al.*, 2001)

La estructura tetragonal del Ru-1222 (grupo espacial I4/mmm) se desprende de la estructura anterior, mediante la inserción de una capa tipo fluorita $R_{1.5}Ce_{0.5}O_2$ en lugar de la capa R (Felner, *et al.*, 1997). Cada unidad de perovskita se encuentra desplazada de manera vertical con respecto a la siguiente capa de perovskita en $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$. Las dimensiones de la celda cristalina son de $a/b \approx 3.846(1) \text{ \AA}$ y $c \approx 28.72(1) \text{ \AA}$ (figura 2.6).

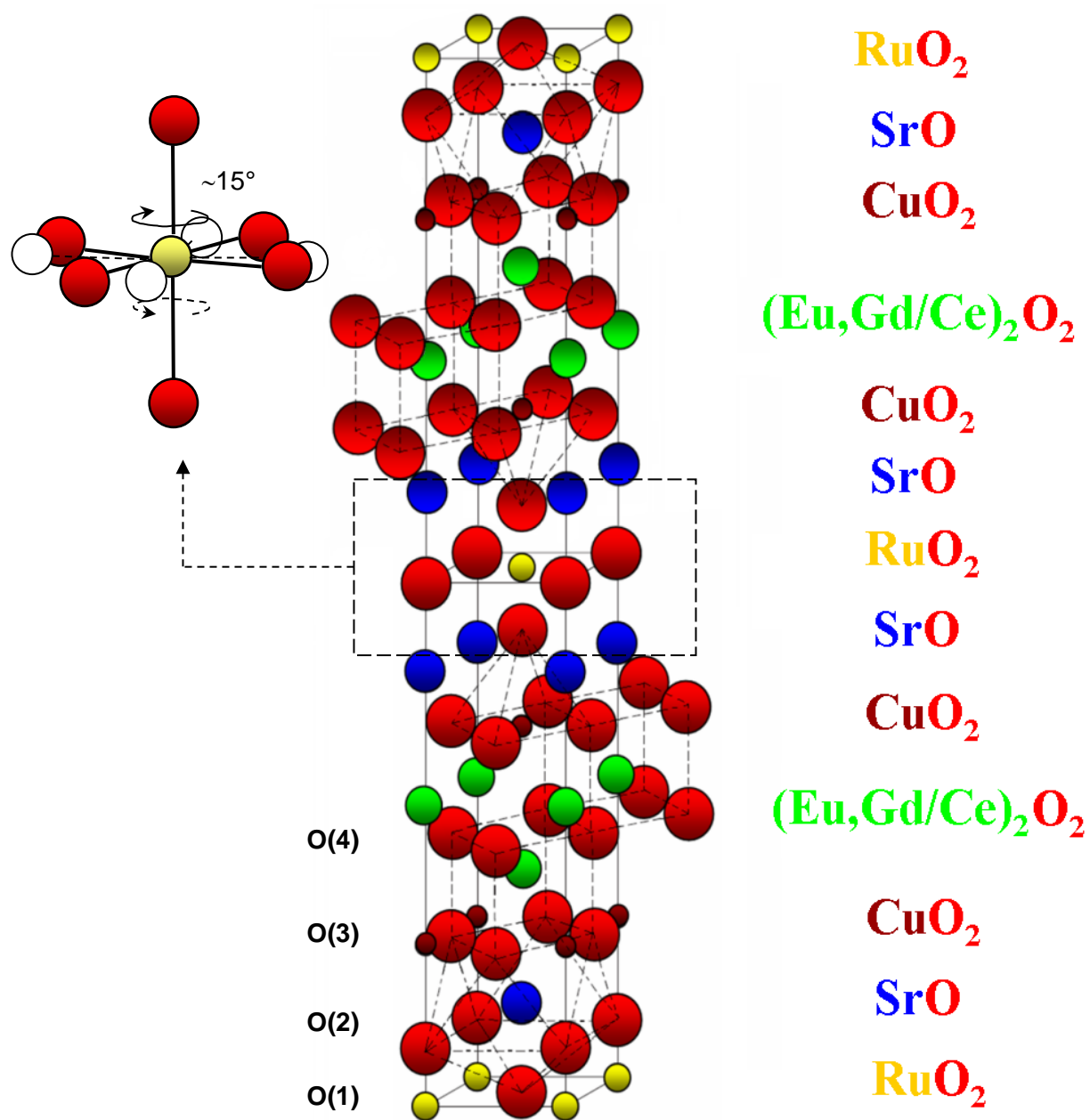


Figura 2.6: Estructura cristalina del compuesto $RuSr_2(R,Ce)_2Cu_2O_{10}$, donde $R = Eu, Gd$ (Figura obtenida de Kuz',micheva, *et al.*, 2001 y de Lynn, *et al.*, 2007)

Aún y cuando la estructura cristalina del sistema Ru-1222 es similar a la del sistema Ru-1212; las estructuras magnéticas y electrónicas exhiben grandes diferencias.

Dado que los radios iónicos del Eu^{3+} (0.94 Å) y del Ce^{4+} (0.87 Å) son muy similares, los parámetros de red de los materiales Ru-1222 son independientes del contenido de cerio (y de δ). Estudios detallados de la estructuras y las posiciones atómicas del compuesto por medio de radiación sincrotrónica y por difracción de neutrones (Knee, *et al.*, 2000) muestran que el octaedro RuO_6 se encuentra rotado $\sim 14^\circ$ con respecto al eje c , esta rotación en la misma para cualquier contenido de cerio. No existe evidencia de picos de superceldas en este tipo de compuestos.

2.4.2 Estado de valencia mixta del Ru

Estudios iniciales argumentaban que el rutenio se encontraba en estado pentavalente; sin embargo, estudios posteriores arrojaron que la valencia de los iones de Ru, en este tipo de compuestos, es cercana a +4.74 (5) (Matvejeff, *et al.*, 2003).

2.5 Superconductividad en $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222)

Este compuesto presenta una transición superconductor en el intervalo de 30-40 K. De manera similar a los cupratos, en los ruteno-cupratos se puede alterar el dopaje de huecos en las capas de CuO_2 mediante la sustitución adecuada de ciertos elementos.

2.5.1 Comportamiento granular de la transición superconductor

Dado que el acoplamiento granular es débil durante la transición, las propiedades intrínsecas del estado superconductor son complicadas. La microestructura del compuesto $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ presenta granos bien definidos con un tamaño típico del orden de μm ; así como pronunciados límites de grano. La transición de transporte hacia el estado superconductor ocurre a través de dos etapas intermedias (Xue, *et al.*, 2001). La transición intra-grano ocurre cuando los granos se vuelven superconductores; en este punto los límites de grano impiden que se no se presente resistencia cero. A menor temperatura ocurre la

transición inter-grano y la superconductividad se establece en todo el volumen. Lo ancho de la transición resistiva fue observado por primera vez en materiales Ru-1222 oxigenados (Felner, *et al.*, 1997) y se relacionó con las inhomogeneidades en la concentración de oxígeno.

2.5.2 Otras propiedades superconductoras

A través de mediciones realizadas por susceptibilidad y magnetización, se ha podido estimar la longitud de penetración de London de estos compuestos. Para el caso del sistema Ru-1222, λ ($T = 0$) es de $2\mu\text{m}$ (Xue, *et al.*, 2002). Este resultado es un valor muy grande y puede corresponder a inhomogeneidades dentro de los granos.

Respecto a las densidades de corrientes críticas, estudios de magnetización han encontrado valores alrededor de los KA/cm^2 a muy bajas temperaturas (Felner, *et al.*, 2003). Dichos valores son uno o dos ordenes de magnitud menores a los valores correspondientes a los cupratos de alta temperatura.

2.6. Ferromagnetismo débil en $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru-1222)

En contraste con el sistema Ru-1212, en el que la naturaleza antiferromagnética de la subred del Ru ha sido determinada a través de estudios de difracción de neutrones (Lynn, *et al.*, 2000; y Jorgensen, *et al.*, 2001); los datos obtenidos para el sistema Ru-1222 no han sido conclusivos en la determinación de la estructura magnética.

Este compuesto posee dos transiciones magnéticas, una alrededor de los 170 y la otra cerca de 100 K. Recientemente, mediciones detalladas de susceptibilidad y magnetización siguieron que la transición que se presenta a mayor temperatura puede deberse al ordenamiento magnético de una pequeña fracción de islas nanométricas presentes dentro de los granos cristalinos en las cuales la concentración de Ru^{4+} es muy alta. Además, se ha propuesto que la transición puede deberse a la presencia de nanopartículas de una fase magnética minoritaria de Sr-Cu-Ru-O_3 , donde Ru^{4+} , en la cual el Cu se encuentra distribuido de manera inhomogénea en los sitios de Ru y Sr (Citro, *et al.*, 2005). También, se han encontrado fenómenos complejos dependientes del tiempo en mediciones realizadas por susceptibilidad

magnética AC y DC (Živković, *et al.*, 2002; y Cardoso, *et al.*, 2003), presentando un comportamiento tipo “spin glass” aún a bajas temperaturas, probablemente causado por la presencia de vacancias de oxígeno en los octaedros de RuO₆ (Cardoso, *et al.*, 2005). Se ha propuesto que este comportamiento complejo puede deberse al ordenamiento antiparalelo de las magnetizaciones dentro del plano de capas adyacentes de RuO₂ (Živković, *et al.*, 2002).

2.6.1 Escenarios propuestos

Los resultados acumulados han sido interpretados dentro de tres escenarios posibles:

Escenario A

Escenario soportado por estudios realizados por resonancia de espín electrónico (ESR), el cual asume que el material es uniforme como un todo, por tanto, los iones de Ru se comportan de la misma manera (Bernhard, *et al.*, 1999). El modelo propone que al llegar a T_M la subred del Ru ocurre la transición de orden AFM y que en T_{M2} ($<T_M$) se presenta el ferromagnetismo débil en todo el material, producido por la reorientación de los momentos de Ru, inducidos por la inclinación de los octaedros RuO₆ sobre el eje cristalográfico *c*. A $T_C \sim 30$ K, el sistema, como un todo, se vuelve superconductor.

Escenario B

Este escenario sugiere una separación de fases (Xue, *et al.*, 2002). Propone la formación de islas de tamaño nanométrico dentro de los granos cristalino del sistema, presentando una transición FM en T_M ; mientras que la mayor parte de la muestra se ordena AFM a T_{M2} ; para luego presentarse la superconductividad a la temperatura T_C . Sin embargo, este escenario no puede explicar la reapertura de los lazos de histéresis por encima de T_{M2} , donde, de acuerdo a lo propuesto, H_C (campo coercitivo) debería incrementarse a medida que baja la temperatura o, por lo menos, permanecer constante (figura 2.7).

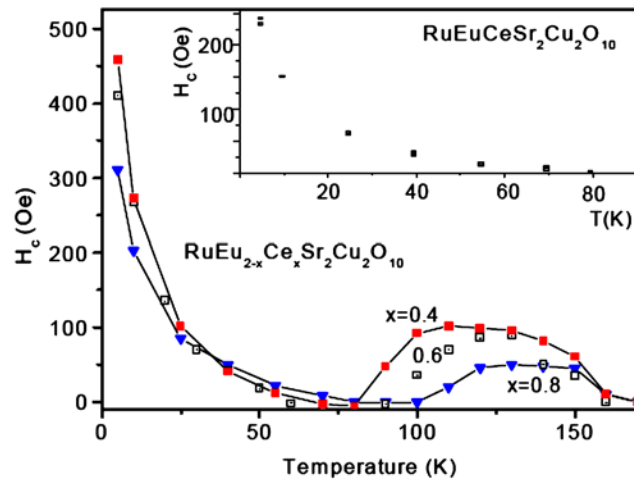


Figura 2.7. Dependencia del campo coercitivo (H_c) para $RuEu_{2-x}Ce_xSr_2Cu_2O_{10}$. La inserción muestra la dependencia para el compuesto $RuEuCeSr_2Cu_2O_{10}$. (Figura obtenida de Felner, *et al.*, 2005)

Escenario C

Este escenario es una combinación de los modelos propuestos en los escenarios A y B. También asume una separación de fases; pero de una manera distinta. Estudios realizados por espectroscopia Mössbauer de muestras dopadas con ^{57}Fe y con ^{119}Sn (Felner, *et al.*, 2004) y por rotación de muones (Shengelaya, *et al.*, 2004) indican la presencia de dos fases magnéticas, las cuales presentan orden magnético a dos temperaturas distintas. Dado que existen inhomogeneidades en el contenido de oxígeno a través de la muestra, una *fracción minoritaria* (~10%) comienza a ordenarse magnéticamente a T_M , exhibiendo lazos de histéresis; sin embargo, a medida que la temperatura baja, se consolida la alineación AFM de los espines, por lo que el campo coercitivo, H_c , pasa por un máximo para luego comenzar a disminuir. En T_{M2} , la *fase mayoritaria*, se ordena WFM y presenta lazos de histéresis típicos de un FM. Dentro de este escenario, se ha propuesto (Felner, *et al.*, 2005) que debido a que la celda es deficiente en oxígeno (δ) y/o existen inhomogeneidades en el contenido de oxígeno, una *fracción minoritaria* de iones Ru^{5+} se reduce a Ru^{4+} , el cual se concentra en islas de tamaño nanométrico. Dichas islas se ordenan a T_M ; mientras que la *fracción mayoritaria* de Ru^{5+} se ordena, en todo el volumen, a T_{M2} , por lo que, las dos transiciones magnéticas están relacionadas a dos regiones magnéticas intrínsecas.

CAPITULO 3.

**Metodología
Experimental**

Metodología Experimental

3.1. Preparación de Muestras

Existen varios métodos de obtención para este tipo de compuestos; sin embargo, el método empleado en un híbrido entre el utilizado por Awana (Awana, *et al.*, 2006) y por García (García, *et al.*, 2003).

El método está compuesto de los siguientes pasos:

1. Pesado y mezcla de los óxidos de partida.
2. Primer tratamiento térmico de calcinación.
3. Segundo tratamiento térmico de calcinación.
4. Tercer tratamiento térmico de calcinación.
5. Prensado.
6. Tratamiento térmico final de oxigenación.

Es importante mencionar que no existe un tratamiento óptimo para este tipo de compuestos. Hay un gran número de tratamientos similares que se diferencian en algún detalle y ofrecen muestras de calidad semejante, válidas para estudios serios, aún y cuando exista una pequeña cantidad de las impurezas más comunes en estos compuestos (SrRuO_3 y $\text{Sr}_2\text{EuRuO}_6$). Todos los métodos de fabricación involucran un gran número de pasos y extremo cuidado, dado que estos materiales son muy sensibles a los tratamientos; sin embargo puede ocurrir que muestras del mismo lote (las cuales recibieron los mismos cuidados y tratamientos) salgan diferentes, al grado de que algunas de ellas pueden exhibir propiedades superconductoras y otras no. Este punto tiene que ver con que no existe un método óptimo de obtención.

A continuación se muestra un diagrama esquemático del proceso:

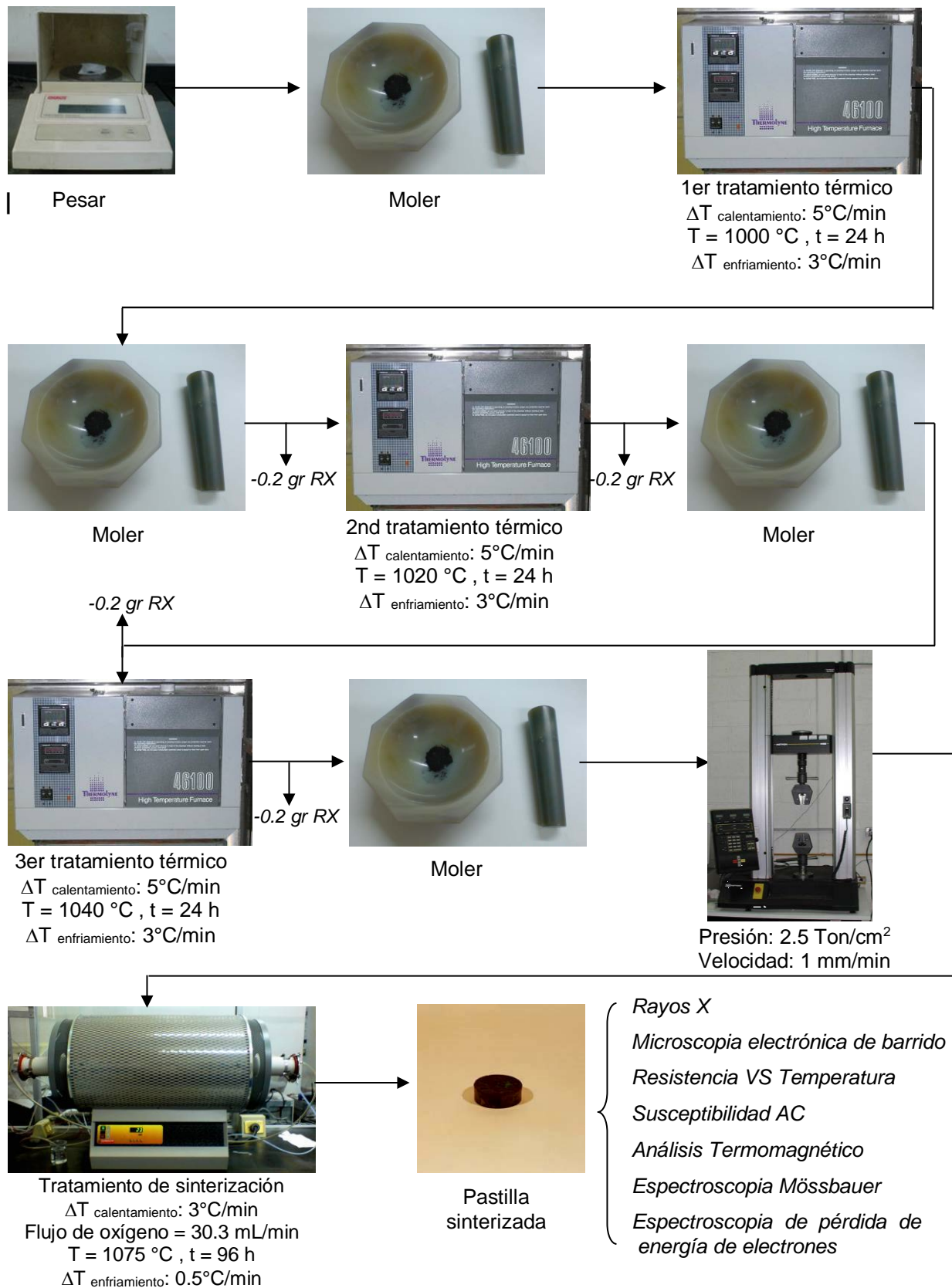


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental.

3.1.1. Pesado y mezcla de los óxidos de partida

Los materiales de partida fueron: óxido anhidro de rutenio (IV) marca Premion de Alfa Aesar (99.95%), carbonato de estroncio marca Puratronic de Alfa Aesar (99.994%), óxido de cerio (IV) marca REacton de Alfa Aesar (99.99%), óxido de europio (III) marca REacton de Alfa Aesar (99.99%), óxido de cobre (II) de Sigma Aldrich (99.99%) y α -Fe₂O₃ con ⁵⁷Fe enriquecido al 99.5% de ATM.

Todos los óxidos de partida se pusieron a secar a una temperatura de 100°C, durante 24 h, con la finalidad de eliminar cualquier rastro de agua.

Una vez transcurrido el tiempo, se procedió a pesar cada uno de los óxidos (figura 3.2) de acuerdo a su proporción estequiométrica, cuyo cálculo se muestra en la tabla 1 (Muestra Ru-1222), con la finalidad de obtener pastillas de composición nominal RuSr₂Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O_{10-δ}. Además, la tabla 2 muestra la reacción y los cálculos estequiométricos para una pastilla dopada con 0.5% atómico de hierro enriquecido (⁵⁷Fe), de composición nominal Ru_{0.915}Fe_{0.085}Sr₂Eu_{1.4}Ce_{0.6}Cu₂O_{10-δ}. (Muestra Ru_{0.915}Fe_{0.085}-1222). Para llevar a cabo este procedimiento, se utilizó papel vegetal con la finalidad de reducir al mínimo las pérdidas de material.



Figura 3.2. Balanza Marca Ohaus, modelo TS200S, de 200 g de capacidad y con una sensibilidad de 0.001 g, utilizada para pesar los óxidos.

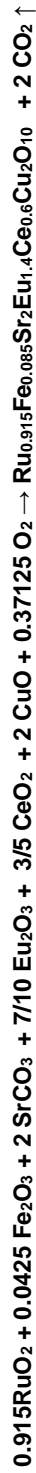
Reacción química para obtener el compuesto RuSr₂Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O₁₀ (Muestra Ru-1222)



| | | | | | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a) Peso Molecular | 133.07 | 295.262 | 263.94 | 86.06 | 159.092 | 12 | 861.402 | 88.022 |
| | | | 949.424 | | | | 949.424 | |
| b) Peso en gramos | 0.15448 | 0.34277 | 0.30641 | 0.09991 | 0.18469 | 0.01393 | 1 | 0.10218 |
| | | | 1.10219 | | | | 1.10218 | |
| c) Peso en gramos | 0.30896 | 0.68554 | 0.61281 | 0.19981 | 0.36938 | 0.02786 | 2 | 0.20437 |
| | | | 2.20436 | | | | 2.20437 | |

Tabla 3.1. Cálculos estequiométricos realizados para determinar la cantidad necesaria de cada uno de los óxidos. La tabla muestra tres cálculos: a) peso molecular de cada óxido, en b) se muestran los cálculos para obtener 1 g de Ru-1222 y en c) se muestran los cálculos para la obtención de 2 g. Después de cada cálculo se muestra el balance de materia en ambos lados de la ecuación.

Reacción química para obtener el compuesto $Ru_{0.915}Fe_{0.085}Sr_2Eu_{1.4}Ce_{0.6}Cu_2O_{10}$ (Muestra $Ru_{0.915}Fe_{0.085}-1222$)



| | | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
| a) Peso Molecular del compuesto | 121.759 | 6.875 | 295.262 | 246.344 | 103.272 | 159.092 | 11.88 | 856.4630 | 88.022 |
| | | | 944.484 | | | | | 944.485 | |
| b) Peso en gramos | 0.14216 | 0.00802 | 0.34474 | 0.28762 | 0.12057 | 0.18575 | 0.01387 | 1 | 0.10277 |
| | | | 1.10273 | | | | | 1.10277 | |
| c) Peso en gramos | 0.21324 | 0.01204 | 0.51711 | 0.43144 | 0.18086 | 0.27863 | 0.02080 | 1.5 | 0.15416 |
| | | | 1.65412 | | | | | 1.65416 | |

Tabla 3.2. Cálculos estequiométricos realizados para determinar la cantidad necesaria de cada uno de los óxidos. La tabla muestra tres cálculos: a) peso molecular de cada óxido, en b) se muestran los cálculos para obtener 1 g de Ru-1222 y en c) se muestran los cálculos para la obtención de 1.5 g. Después de cada cálculo se muestra el balance de materia en ambos lados de la ecuación.

Posteriormente, los óxidos se molieron en un mortero de ágata, durante 1.5 h. Esta primera molienda tiene como finalidad principal homogeneizar los polvos de partida. Al finalizar la molienda, se obtuvo un polvo gris oscuro.

3.1.2. Primer tratamiento térmico de calcinación

Este tratamiento tiene la finalidad de lograr una descomposición inicial de los óxidos de partida, comenzar a formar la estructura cristalina y desprender CO_2 . Durante este proceso, la muestra se calcina en un horno Thermolyne 46100 (figura 3.3) a una temperatura de 1000°C durante 24 h, con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y $3^\circ\text{C}/\text{min}$ de enfriamiento. Es indispensable contar con un crisol de alta alúmina, ya que el compuesto reacciona con el cuarzo (figura 3.4).



Figura 3.3. Horno Thermolyne 46100 utilizado para tratar la muestra térmicamente a 1000, 1020 y 1040°C (tratamientos térmicos intermedios).

El resultado es un aglomerado poroso de coloración negra, además se observa una notable reducción en el volumen de la muestra debido a la pérdida del dióxido de carbono, volviéndose un material mucho más denso que la mezcla inicial.



Figura 3.4. Crisol de alta alúmina utilizado durante los tratamientos térmicos intermedios.

3.1.3 Segundo tratamiento térmico de calcinación

Después de moler el aglomerado obtenido en la etapa anterior; se trata térmicamente a una temperatura ligeramente mayor que la anterior, 1020°C, durante 24 h. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron las mismas que se utilizaron para el primer tratamiento de calcinación.

3.1.4 Tercer tratamiento térmico de calcinación

El aglomerado obtenido, el cual se va volviendo cada vez más denso y duro, se vuelve a moler y se trata térmicamente a una temperatura de 1040°C, con tiempo de residencia y rampas de calentamiento y enfriamiento similares a los anteriores tratamientos de calcinación.

3.1.5 Prensado

Después de moler la muestra, los polvos se prensaron con una presión de 2.5 Ton/cm² (la cual ha demostrado ser la óptima para este tipo de compuestos) con una velocidad de 1 mm/min. Hay que tener mucho cuidado durante la extracción de las pastillas del troquel, ya que los polvos compactan mal y tienden a fragmentarse. Es muy importante no sobreprensar las pastillas, ya que la sobrepresión ocasiona grietas internas que impiden obtener un valor real de la resistividad del material.

3.1.6 Tratamiento final de oxigenación

Las pastillas obtenidas se colocaron de canto sobre una canoa de alta alúmina (figura 3.5) y se sometieron a un tratamiento de oxigenación en un horno Carbolite STF 14/75/450 (figura 3.6), el cual tiene un plateau de $350 \text{ mm} \pm 5^\circ\text{C}$. La temperatura del tratamiento fue de 1075°C , con un tiempo de residencia de 96 h (4 días) y un flujo continuo de oxígeno de 30.3 mL/min . El flujo se midió con un flujómetro serie 150 de Advanced. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de 3 y 0.5°C/min , respectivamente.



Figura 3.5. Para el tratamiento final de oxigenación, se utilizaron crisoles de alta alúmina en forma de canoa. La pastilla a sinterizar se coloca de canto con la finalidad de reducir al mínimo el contacto con el crisol.

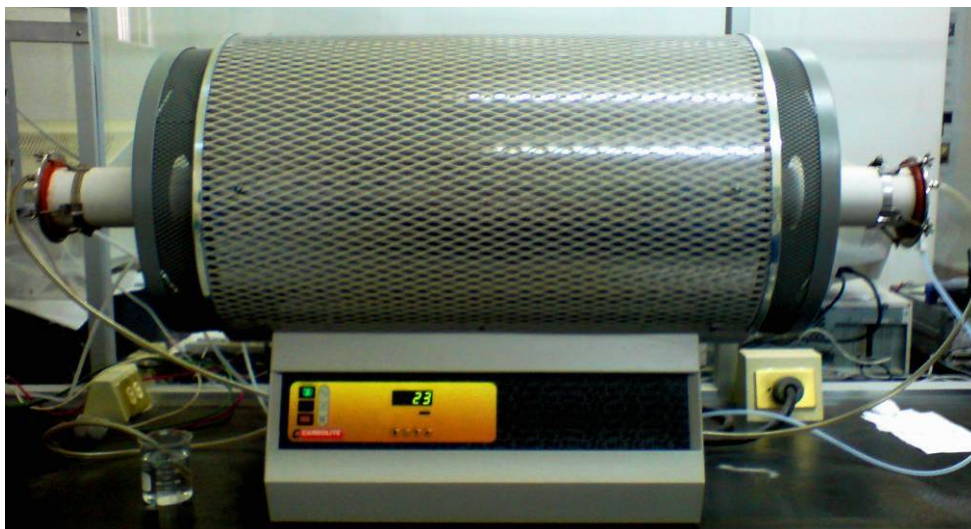


Figura 3.6. Horno Carbolite STF 14/75/450 utilizado durante la oxigenación de las pastillas.

Es absolutamente necesario que el enfriamiento se lleve a cabo de la manera más lenta posible y que el flujo de oxígeno sea continuo. De no ser así, la muestra perderá oxígeno vital de su estructura cristalina y no se presentará el estado superconductor; además, los enfriamientos rápidos provocan fracturas microscópicas internas que dan como resultado malas muestras (hay que recordar que una fractura es un obstáculo para que se establezca la superconductividad).

El resultado de este tratamiento son pastillas densas de color negro.

3.1.7. Consideraciones finales

Como se puede apreciar, es necesario un gran número de tratamientos y moliendas, los cuales producen el avance gradual de la reacción y tienen la finalidad de eliminar cualquier vestigio de materias primas y la reducción en la cantidad de impurezas típicas de estos sistemas (SrRuO_3 y $\text{Sr}_2\text{EuRuO}_6$).

También es importante mencionar, que dado al gran número de moliendas y tratamientos térmicos, se pierde una cantidad importante de material, el cual se queda adherido en las paredes del mortero, crisoles y troquel; además, entre cada tratamiento térmico, se extraían 0.15 – 0.20 g de material para evaluar el avance de la reacción. Razón por la cual se hicieron cálculos para obtener pastillas de 2 g de la Muestra Ru-1222 y 1.5 g de la Muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222. Al finalizar el proceso se obtenían pastillas de ~ 1.3 g de la Muestra Ru-1222 y de ~ 0.9 g de la Muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222.

Por último, es importante señalar, de manera general, las diferencias entre los métodos propuestos por Awana y García, para poder realizar comparaciones con el método propuesto:

- Awana propone tres tratamientos intermedios (en polvos sueltos) a 1000, 1020 y 1040 °C; con una duración de 24 h cada uno. El tratamiento final de sinterización (en pastilla) bajo atmósfera de oxígeno, se realiza a una temperatura de 1075°C durante un tiempo de 40 h. Se desconocen las rampas de calentamiento y enfriamiento usadas durante el proceso, la presión utilizada para prensar la pastilla y el flujo de oxígeno necesario durante la sinterización.

- García propone, realizar el primer tratamiento térmico a 960°C, prensar la muestra con 2 - 3 Ton/cm², realizar un segundo tratamiento a 1000°C en atmósfera de nitrógeno y, finalmente, sinterizar en atmósfera de oxígeno a 1060°C durante cuatro días. Propone rampas de calentamiento de 5°C/min y de enfriamiento de 3°C/min para los tratamientos térmicos intermedios; además de una rampa de calentamiento de 3°C/min para el tratamiento final de sinterización en atmósfera de oxígeno, así como una rampa de enfriamiento de 1°C/min. Finalmente, propone un flujo continuo de oxígeno de 18.2 mL/min.

El método utilizado es similar al planteado por Awana, con respecto a la cantidad, duración y temperaturas de los tratamientos intermedios. Además, la temperatura de sinterización del tratamiento en atmósfera de oxígeno se mantiene. Sin embargo, los detalles técnicos, como lo son: tiempo de molienda, rampas de calentamiento-enfriamiento y duración del tratamiento de sinterización corresponden al método utilizado por García.

Por otra parte, la velocidad de flujo del oxígeno y la rampa de enfriamiento utilizada durante el tratamiento de sinterización es una variación que se propone con respecto a los dos métodos mencionados con antelación.

CAPITULO 4.

**Resultados y
Discusión**

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

4.1. Cálculos de densidad en verde y densidad final

La tabla 4.1, muestra el peso, volumen y densidad de la pastilla (Muestra Ru-1222), antes y después del tratamiento final de oxígeno.

| | Peso (g) | Volumen (cm ³) | Densidad (g/cm ³) |
|----------------------|----------|----------------------------|-------------------------------|
| Pastilla en verde | 1.226 | 0.2786 | 4.4005 |
| Pastilla sinterizada | 1.215 | 0.2417 | 5.0268 |

Tabla 4.1. Densidades en verde y final de las pastillas sinterizadas.

La densidad teórica del compuesto es 6.964 g/cm³ (dato obtenido en PowderCell al hacer la modelación de la estructura). Por lo que, en verde tenemos un 63.18% de la densidad teórica; mientras que la pastilla sinterizada alcanzó el 72.18%.

4.2. Difracción de rayos X (DRX)

Como ya se mencionó con anterioridad, dentro del proceso existe un gran número de tratamientos térmicos (tres intermedios y uno final de sinterización bajo atmósfera de oxígeno); durante los cuales la formación de la fase avanza de manera progresiva. Entre cada tratamiento térmico, se extraían 0.15 g de la Muestra Ru_{0.915}Fe_{0.085}-1222 y 0.2 g de la Muestra Ru-1222 para obtener los patrones de difracción, con la finalidad de observar el grado de avance de la reacción. Una vez realizado el análisis, la cantidad de muestra extraída era desechada.

Las mediciones se tomaron con un difractómetro modelo X'pert MPD marca Phillips, usando la línea K α del cobre ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.5443 \text{ \AA}$) con un paso de 0.1° en un intervalo angular 2 θ desde 20° hasta 80°. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran los rayos X intermedios y de

la sinterización final, tanto para la Muestra Ru-1222 como para la Muestra Ru_{0.915}Fe_{0.085}-1222.

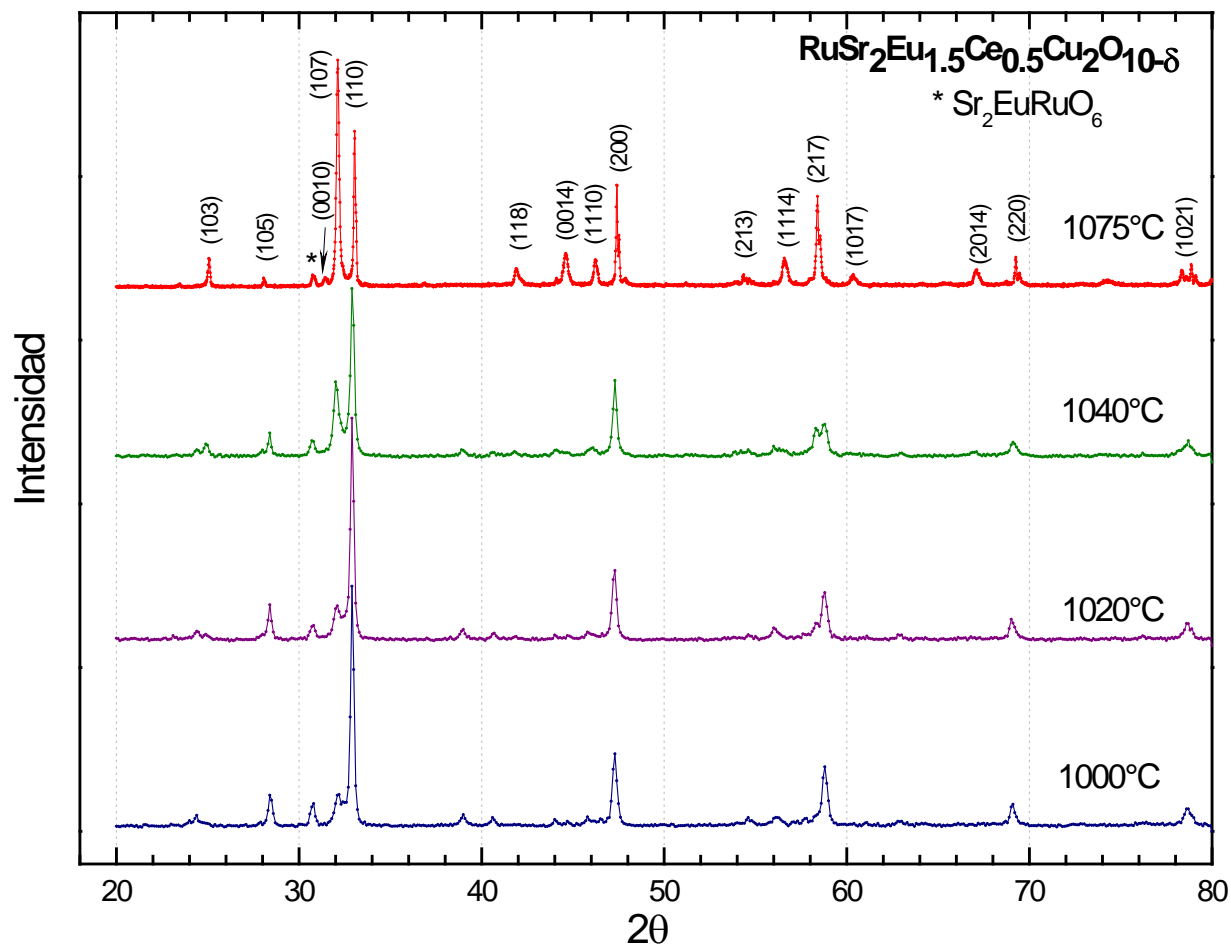


Figura 4.1. Seguimiento de la formación de la fase RuSr₂Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O_{10-δ} (Muestra Ru-1222).

Con respecto a la Muestra Ru-1222, es posible apreciar, desde el primer tratamiento térmico ($T = 1000^{\circ}\text{C}$), la presencia de la fase secundaria Sr-2116, la cual presenta el pico principal en 30.75° . Además, se puede apreciar que la intensidad de dicho pico disminuye a medida que la muestra se somete a los tratamientos térmicos posteriores.

Por otro lado, en la Muestra Muestra Ru_{0.915}Fe_{0.085}-1222 no se observa la presencia de la fase Sr-2116.

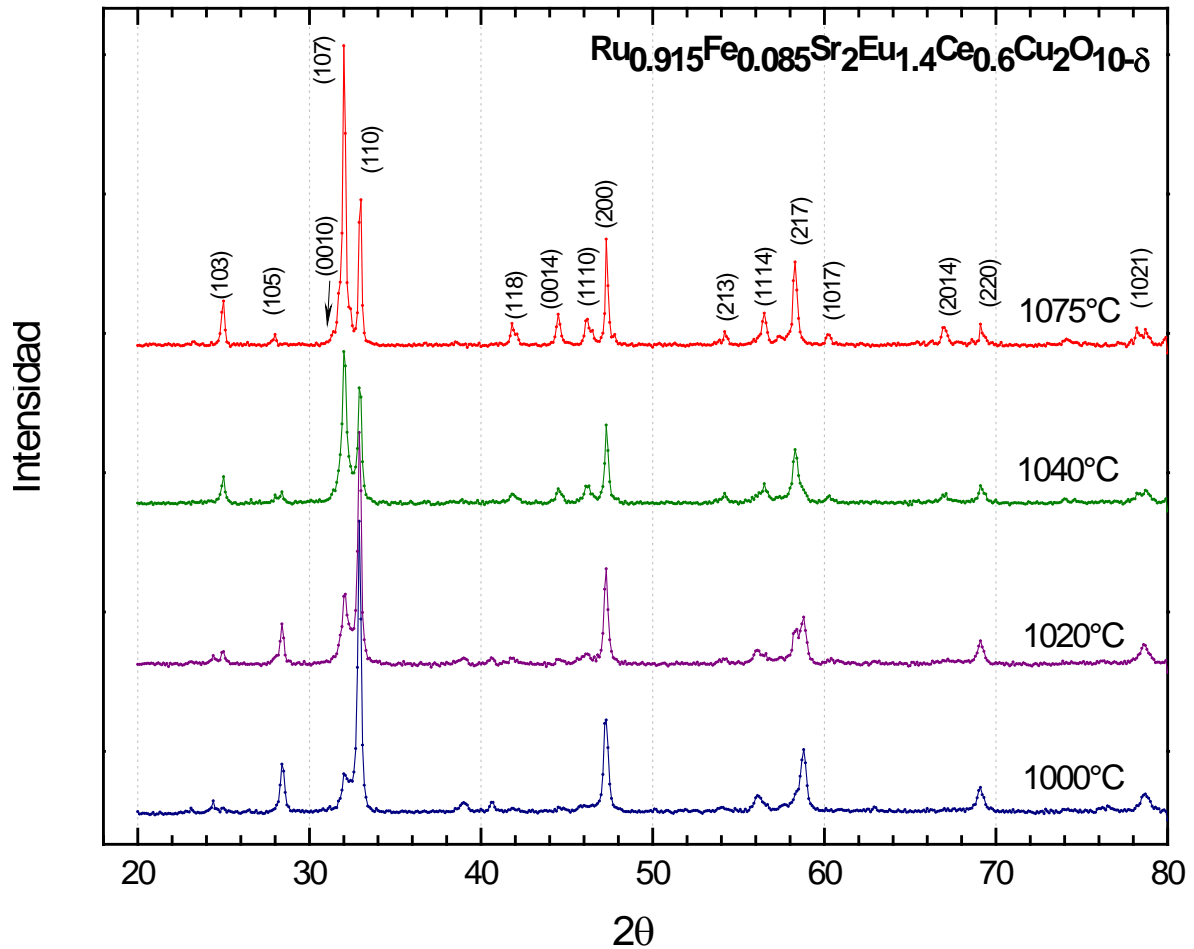


Figura 4.2. Seguimiento de la formación de la fase $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}\text{Sr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222).

4.3. Refinamiento por el Método de Rietveld

De manera adicional, se obtuvieron difractogramas más detallado de las Muestra Ru-1222 y Muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222, los cuales se midieron utilizando la pastilla completa. La medición se realizó con un difractómetro modelo X'pert MPD marca Phillips, usando la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.5443 \text{ \AA}$) con un paso de 0.02° en un intervalo angular 2θ desde 20° hasta 180° . Se realizó un refinamiento del patrón a través del método Rietveld, utilizando el programa Fullprof para determinar fases presentes y los parámetros cristalinos.

Los parámetros refinados fueron calculados utilizando el criterio de convergencia de mínimos cuadrados; utilizando el perfil pseudo-Voigt para describir la forma de los picos. La estrategia de refinamiento utilizada fue la recomendada en (Fuentes, 2004).

El refinamiento Rietveld de la Muestra Ru-1222 se realizó a través de varias etapas intermedias, tal como lo muestran las figuras 4.3, 4.4 y 4.5; incluyendo, de manera progresiva, dos fases de impureza.

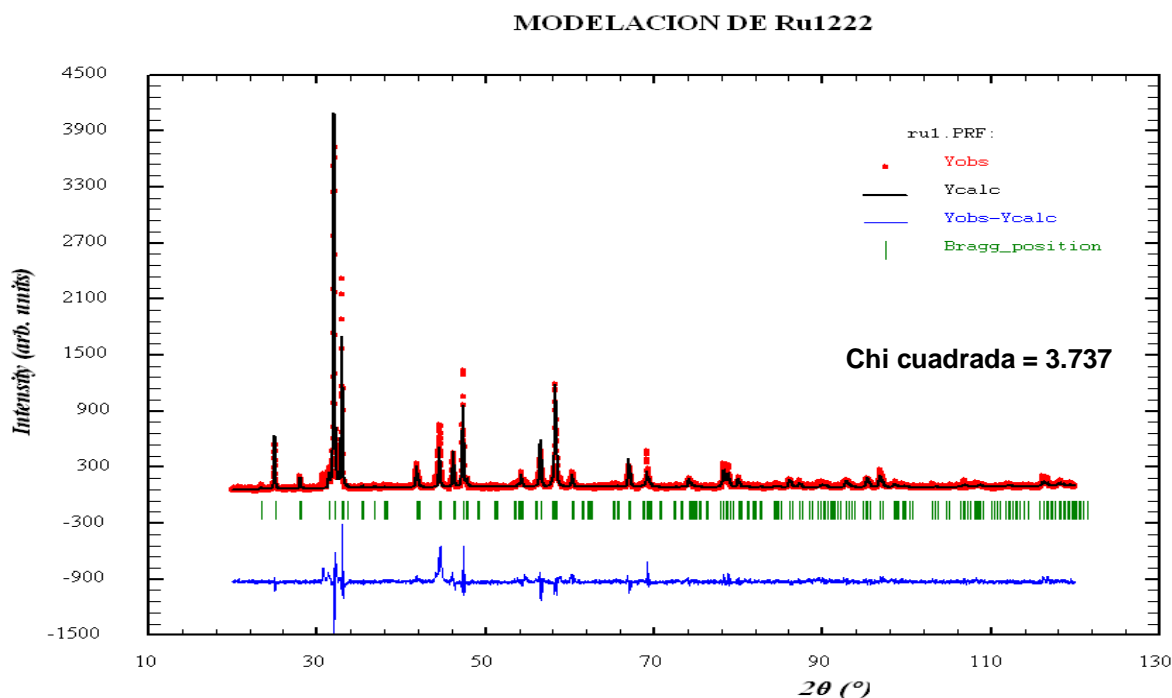


Figura 4.3. Refinamiento Rietveld obtenido al proponer una muestra monofásica de Ru-1222.

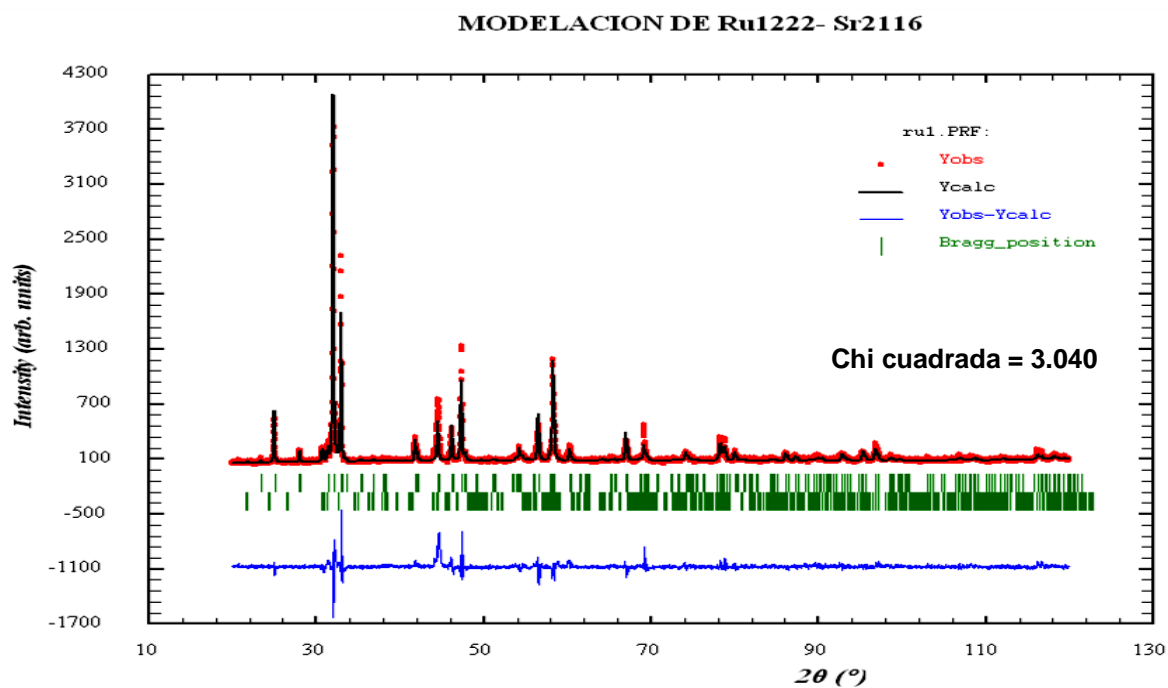


Figura 4.4. Refinamiento Rietveld obtenido al proponer la presencia de dos fases cristalinas: Ru-1222 y Sr-2116.

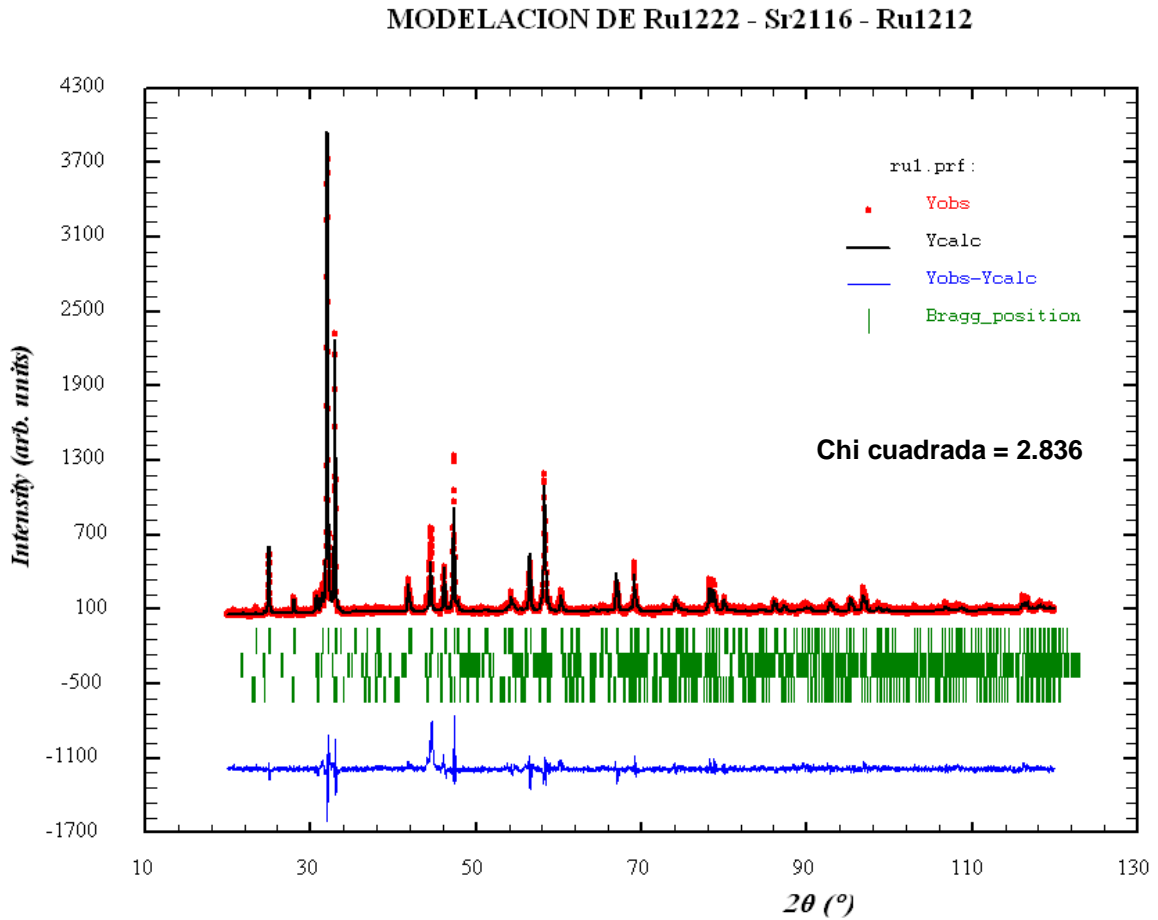


Figura 4.5. Refinamiento Rietveld obtenido al proponer la presencia de tres fases cristalinas: Ru-1222, Sr-2116 y Ru-1212.

La bondad de ajuste (chi cuadrada) obtenida en el último modelo estructural propuesto (figura 4.5), el cual incluye la fase Ru-1222 y las fases de impureza Sr-2116 y Ru-1212, es menor que la de los modelos anteriores. En el anexo se muestran los ficheros *.pcr de cada uno de los refinamientos realizados; además, se adjunta el archivo Ru1.sum obtenido del último refinamiento estructural propuesto.

De acuerdo al último refinamiento realizado, la fase Ru-1222 corresponde al 95.05% del peso total; mientras que la fase Sr-2116 se encuentra presente en 4.84% y la fase Ru-1212 en 0.12%. Los parámetros reticulares obtenidos fueron $a = b = 3.838545 \text{ \AA}$ y $c = 28.453840 \text{ \AA}$ para la fase Ru-1222. La tabla 4.2 muestra los valores obtenidos del refinamiento de las posiciones atómicas.

| Átomo | Sitio | x/a | y/b | z/c |
|-------|-------|---------|-----|---------|
| Ru/Ce | 2a | 0 | 0 | 0 |
| Sr/Eu | 4e | 0 | 0 | 0.42225 |
| Eu/Ce | 4e | 0 | 0 | 0.29473 |
| Cu | 4e | 0 | 0 | 0.14195 |
| O(1) | 8g | 0 | 0.5 | 0.14061 |
| O(2) | 4e | 0 | 0 | 0.07292 |
| O(3) | 4d | 0 | 0.5 | 0.25000 |
| O(4) | 8j | 0.17772 | 0.5 | 0 |

Tabla 4.2. Parámetros estructurales refinados para la muestra Ru-1222 (grupo espacial I4/mmm)

Además, se realizó del refinamiento Rietveld de la Muestra $Ru_{0.915}Fe_{0.085}$ -1222. El modelo estructural propuesto supone que el hierro enriquecido (^{57}Fe) sustituye al Ru en la celda cristalina (Felner, *et al.*, 1997). La estrategia de refinamiento fue la misma que se utilizó durante el refinamiento de la Muestra Ru-1222. La figura 4.6 muestra el análisis Rietveld obtenido. El fichero Ru14.pcr se muestra en el anexo.

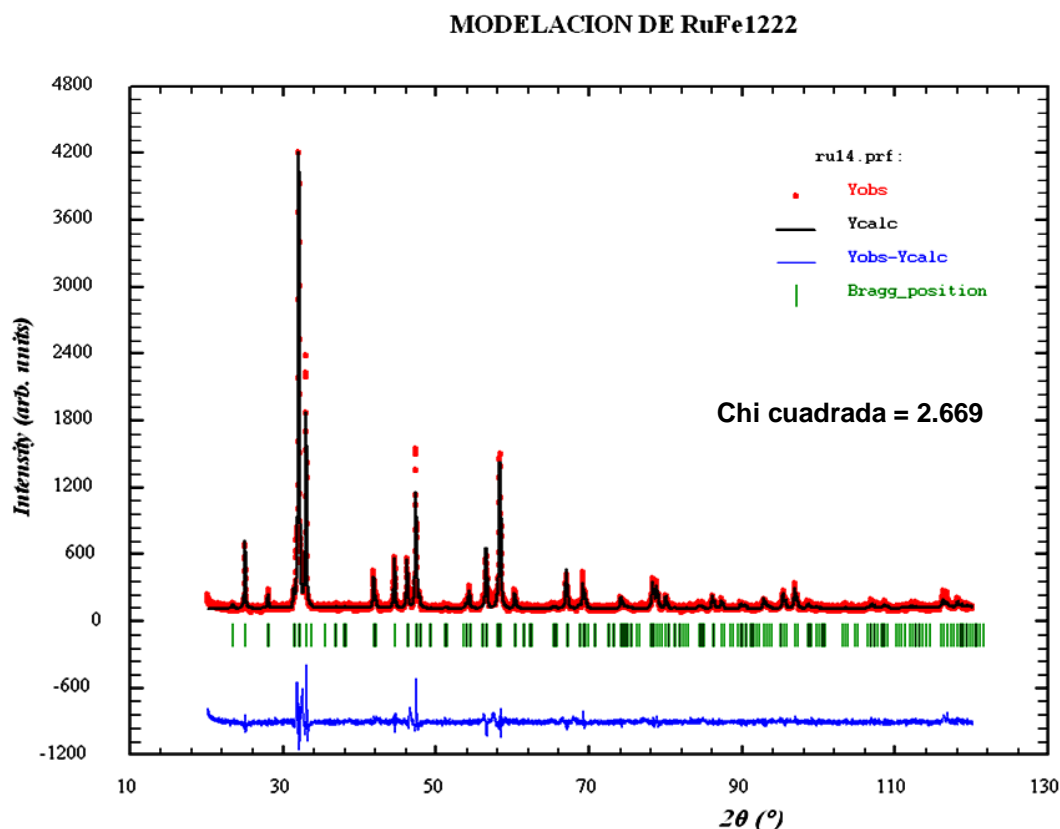


Figura 4.6. Análisis Rietveld del patrón de difracción de rayos X de la muestra $Ru_{0.915}Fe_{0.085}$ -1222.

Es importante mencionar que no se detectó la presencia de las fases de impureza Sr-2116 y Ru-1212. Además, la adición de hierro enriquecido no produce grandes variaciones en los parámetros cristalinos, ya que, $a/b = 3.836196 \text{ \AA}$ y $c = 28.456144 \text{ \AA}$.

4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La figura 4.7 muestra la micrografía obtenida a 4000X con un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5800.

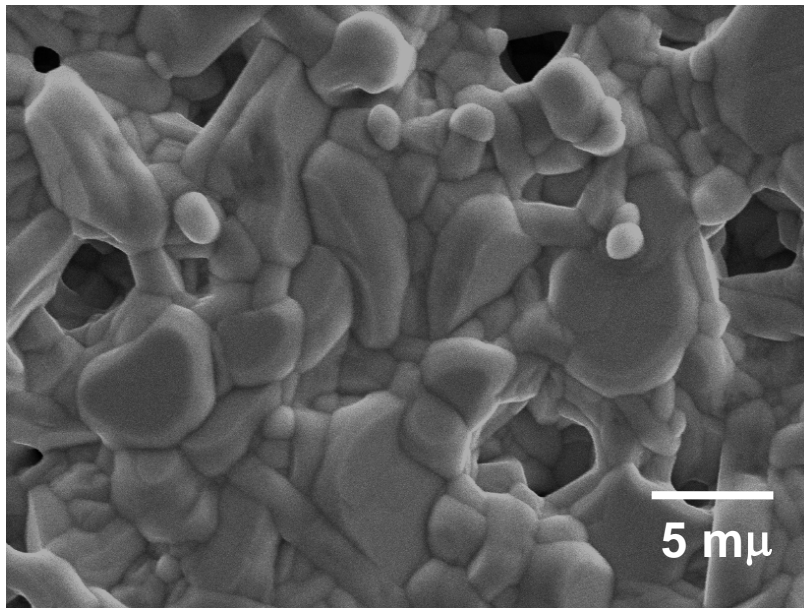


Figura 4.7. Micrografía tomada a 4000X después del tratamiento de sinterización en atmósfera de oxígeno; tomadas de manera superficial.

La microestructura de la Muestra-Ru-1222 presenta granos en forma de placas, del orden de $\sim 5 \mu\text{m}$, los cuales se encuentran rodeados por una fracción significativa de granos más pequeños del orden de $\sim 2 \mu\text{m}$ de morfología irregular. Se puede apreciar la formación de aglomerados compactos; así como poros de tamaño entre 1 y $5 \mu\text{m}$.

4.5. Análisis elemental semicuantitativo

La composición elemental de las muestras se determinó mediante un análisis elemental semicuantitativo, realizado con una microsonda marca EDAX modelo S60/DX90. Con la finalidad de obtener una mayor estadística, se analizaron 10 microregiones distintas a 100X (figura 4.8).

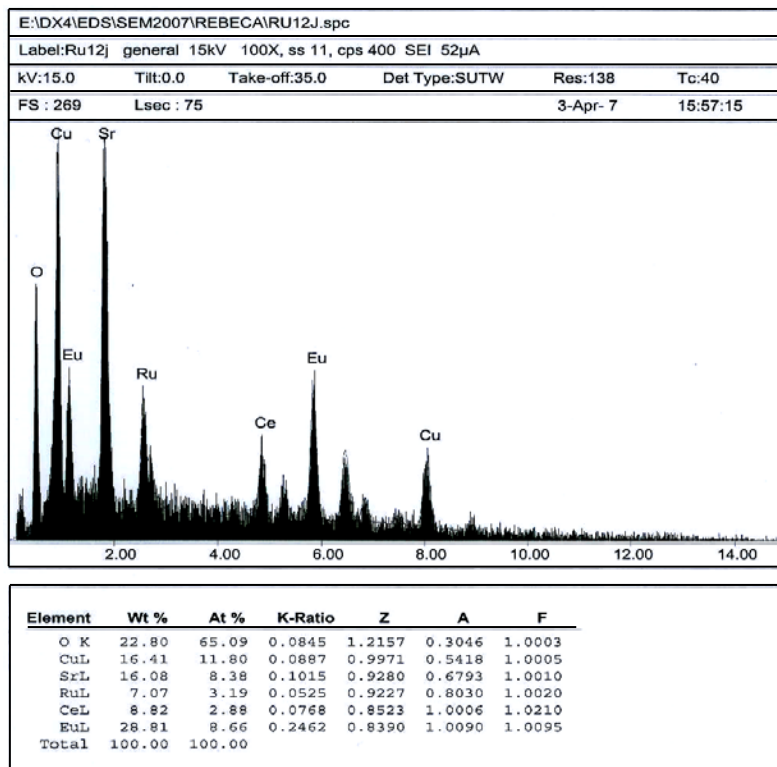


Figura 4.8. Uno de los análisis realizados a la Muestra Ru-1222 en diez microregiones distintas.

La tabla 4.3 muestra los porcentajes atómicos obtenidos en las diez microregiones analizadas, y su promedio.

| | % at | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | Ru L | Sr L | Eu L | Ce L | Cu L | O K |
| 1 | 2.79 | 8.02 | 8.96 | 3.31 | 12.1 | 64.82 |
| 2 | 3.07 | 7.99 | 8.41 | 3.27 | 11.69 | 65.57 |
| 3 | 3.28 | 8.26 | 8.33 | 3.18 | 12.13 | 64.82 |
| 4 | 3.73 | 8.94 | 8.21 | 3.64 | 11.05 | 64.43 |
| 5 | 3.11 | 8.25 | 8.73 | 3.36 | 11.88 | 64.68 |
| 6 | 2.79 | 7.97 | 7.99 | 3.2 | 11.89 | 66.17 |
| 7 | 3.04 | 7.81 | 8.24 | 2.88 | 11.63 | 66.41 |
| 8 | 2.87 | 8.05 | 7.66 | 3.09 | 11.62 | 66.71 |
| 9 | 2.96 | 8.28 | 10.13 | 3.05 | 11.96 | 63.62 |
| 10 | 3.19 | 8.38 | 8.66 | 2.88 | 11.8 | 65.09 |
| Promedio | 3.083 | 8.195 | 8.532 | 3.186 | 11.775 | 65.232 |

Tabla 4.3. Resultados obtenidos durante el análisis de las microregiones.

La tabla 4.4 muestra los porcentajes atómicos calculados y observados. Como se puede observar, existe una importante diferencia entre los porcentajes atómicos del Ru y del Sr, los cuales se encuentran por debajo del calculado; así como un a gran diferencia entre el porcentaje del oxígeno, el cual se encuentra muy por encima del calculado.

| Elemento | % atómico calculado | % atómico observado (promedio) |
|----------|---------------------|--------------------------------|
| Ru | 5.882 | 3.083 |
| Sr | 11.764 | 8.195 |
| Eu | 8.823 | 8.532 |
| Ce | 2.941 | 3.186 |
| Cu | 11.764 | 11.775 |
| O | 58.823 | 65.232 |

Tabla 4.4. Comparativa de los porcentajes atómicos observados durante el análisis semicuantitativo y los porcentajes atómicos calculados.

Probablemente, este tipo de análisis no sea el adecuado para determinar el porcentaje atómico, dado que, como se observa en los resultados, el análisis nos indica que existe una cantidad de oxígeno mayor de la que puede aceptar la celda cristalina.

4.6. Resistencia en función de la temperatura y del campo magnético

Las mediciones se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Altos Campos Magnéticos, ubicado en Los Álamos, Nuevo México. Se utilizó un Sistema de Mediciones de Propiedades Físicas (PPMS) de 14 T, marca Quantum Design. La resistencia eléctrica se midió a través de la técnica estándar de cuatro puntas en línea.

Para poder llevar a cabo las mediciones, fue necesario cortar barras de 5 x 2 x 2 mm (Muestra Ru-1222). El proceso de corte se realizó en una cortadora de hilo, utilizando aceite de corte como lubricante. Una vez finalizado el corte, las barras se limpiaron con un hisopo de algodón impregnado en acetona, con la finalidad de eliminar residuos.

Posteriormente, la barra se envolvió en papel aluminio y se pegó con una cinta especial. Sobre una cara de la barra, se hicieron 4 cortes lineales con la ayuda de una navaja. Se aplicó oro,

con un *sputtering*, sobre dicha cara. Finalmente, se desechó el papel aluminio, dando como resultado cuatro tiras, en línea, de oro. Se colocó un contacto sobre cada tira de oro. Las mediciones se realizaron utilizando una corriente de $1 \mu\text{A}$ y con una frecuencia de 16 Hz.

La figura 4.9 muestra la dependencia de la resistencia en función de la temperatura y del campo magnético aplicado, $R(T, H)$, en la región de la transición superconductor y la figura 4.10 muestra las derivadas de las curvas, para un campo de 0 (figura 4.10a), 1 (figura 4.10b) y 14 (figura 4.10c) Teslas.

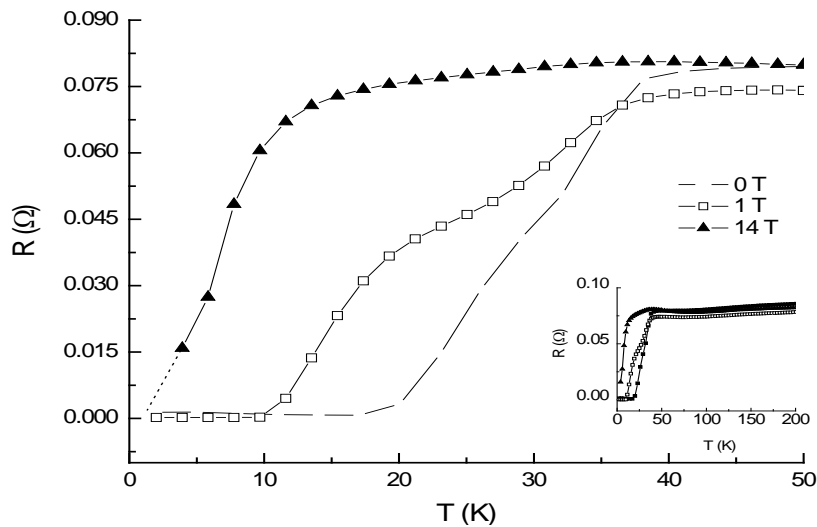


Figura 4.9. Dependencia de la resistencia en función del campo y de la temperatura, en la región de transición superconductor. La inserción muestra las mediciones de resistividad de 0 a 200 K.

En la figura 4.10, se puede observar la presencia de dos máximos para campos aplicados de 0 y 1 T, los cuales corresponden a las temperaturas de transición superconductor intra- e intergrano. Sin embargo, para un campo aplicado de 14 T (figura 10.9c), sólo es posible apreciar un máximo muy intenso (transición intergrano) y un pequeño hombro (transición intragranos) alrededor de los 30K.

Para altos campos magnéticos, la transición intragranos se presenta dentro de una región de variación suave de la derivada (tal como se observa en la figura 4.10c). En realidad, el hombro corresponde a una distribución de transiciones intragranos, un fenómeno

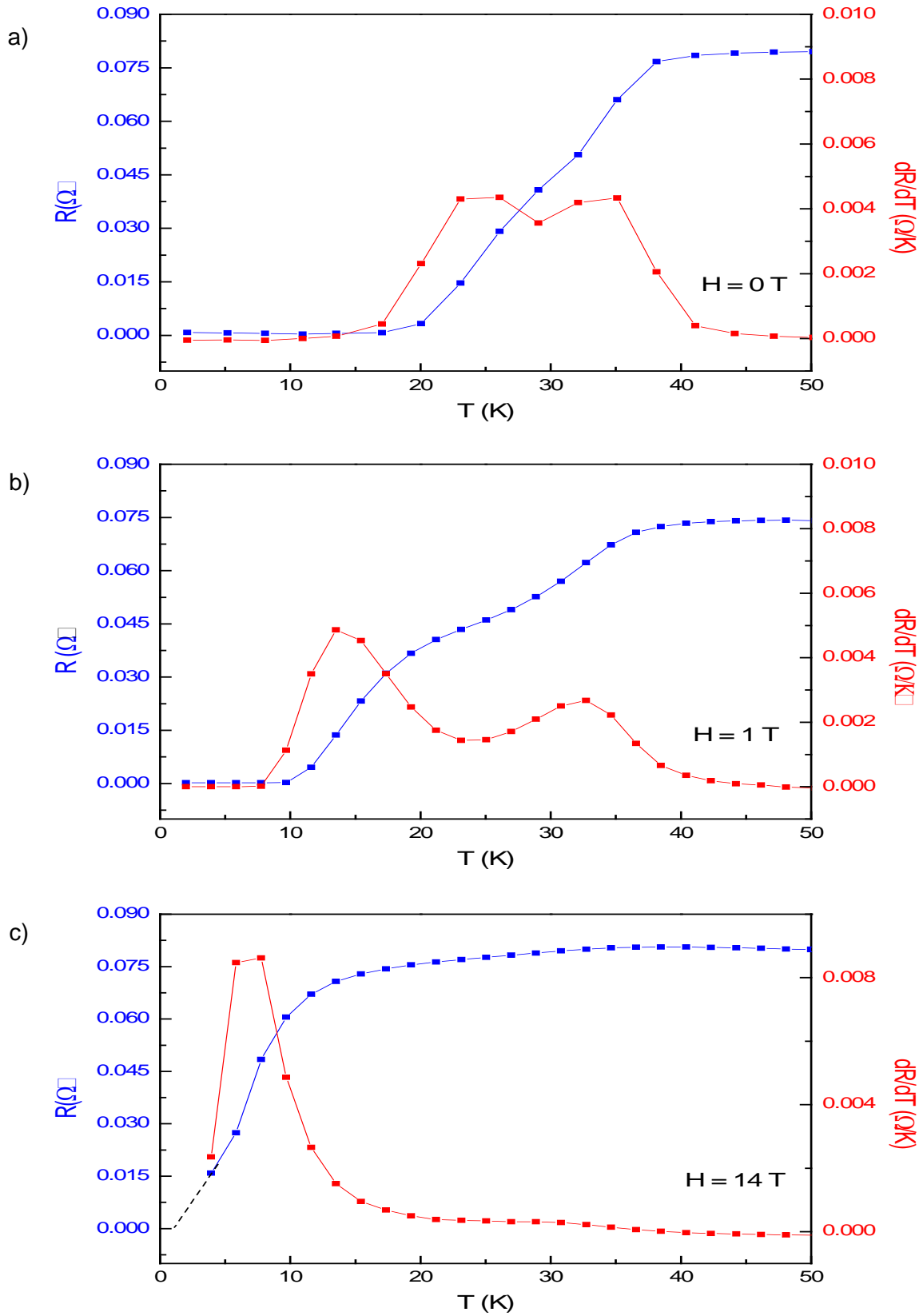


Figura 4.10. Derivadas de la resistencia en función de la temperatura, en un campo constante.

determinado por el campo intenso. No todos los granos de la muestra tienen la misma calidad, y a unos les afecta más que a otros la presencia del campo, de manera que unos transicionan primero y otros después; dando origen una curva suave en la derivada. Con respecto a la transición intergrano, se presenta un pico agudo en la derivada, ya que para altos campos, sólo las uniones intergrano de mejor calidad lograrán la transición a una temperatura más o menos bien definida; mientras que en las uniones de menor calidad simplemente no se llevará a cabo la transición.

La figura 4.11 muestra la primera y segunda derivada de la medición realizada a 14 T. Las segundas derivadas de las mediciones realizadas a 0 y 1 T no se determinaron, ya que en las curvas se observa claramente la posición de los máximos.

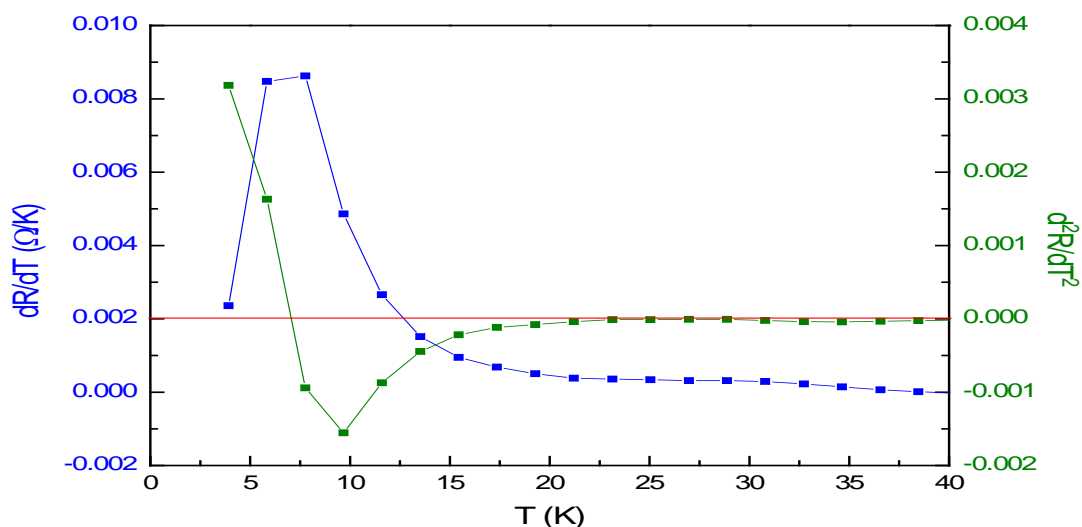


Figura 4.11. Primera y segunda derivada de la medición realizada a 14 T.

| Campo (T) | $\sim T_{\text{inicio}}$ (K) | $\sim T_{\text{intragrano}}$ (K) | $\sim T_{\text{intergrano}}$ (K) | $\sim T_{R=0}$ (K) |
|-----------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 0 | 50.16 | 35.09 | 26.08 | 10.95 |
| 1 | 48.08 | 32.72 | 13.51 | 7.76 |
| 14 | 38.46 | 28.87 | 7.04 | N.R. |

N.R.: No registrada

Tabla 4.5. Temperaturas de inicio de la transición, intra- e intergrano y temperatura a la cual se presenta resistencia cero; en función del campo aplicado.

En la tabla 4.5 se puede observar la disminución de las temperaturas a medida que el campo externo aumenta. La figura 4.12 muestra la variación de las temperaturas críticas superconductoras en función del campo magnético aplicado.

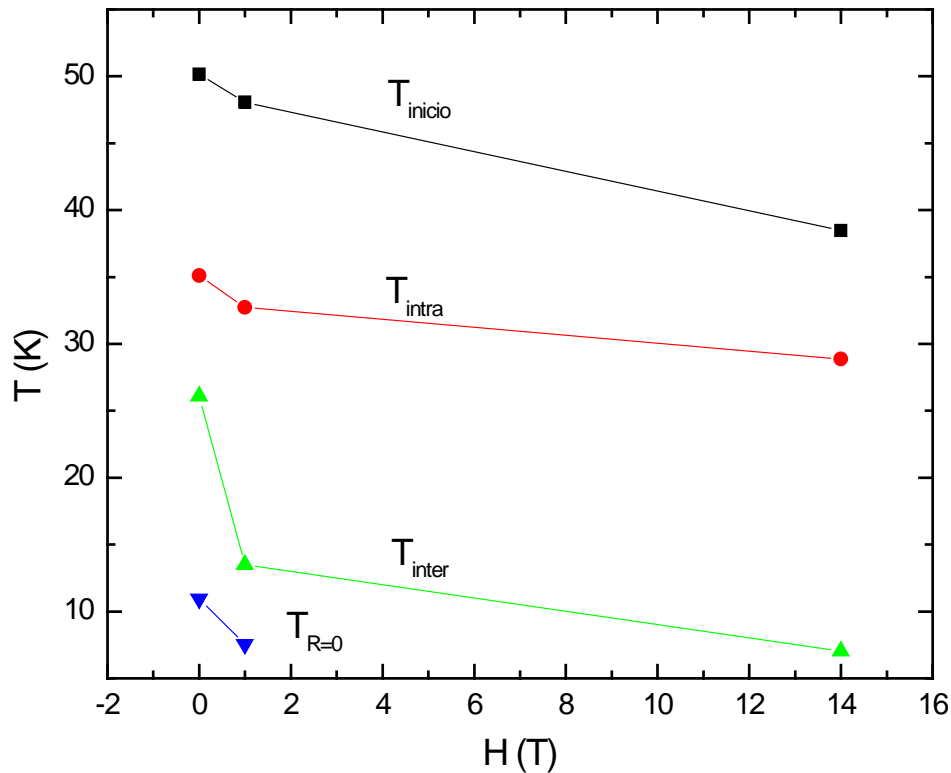


Figura 4.12. Variación de las temperaturas críticas en función del campo magnético aplicado.

Se puede observar que la temperatura de transición intergrano, con $H = 0$ T, es de ~ 35.09 K; mientras que la temperatura registrada a 14 T es de ~ 28.87 K, siendo $\Delta T \sim 6.2$ K. La diferencia en temperaturas para la transición intergrano, entre 0 y 14 T, es mucho mayor, $\Delta T \sim 19.04$ K.

Dado que el campo externo tiene una débil influencia sobre la temperatura de transición intergrano, esto nos indica la existencia de un campo crítico superior muy grande, lo cual concuerda con nuestras mediciones a 14 T, donde aún se presenta la superconductividad. Si bien la medición realizada no presenta resistencia cero, haciendo una extrapolación en la región lineal de la gráfica con $H = 14$ T de la figura 4.10, encontramos que el valor al cual ocurriría resistencia cero es a ~ 1 K, una temperatura a la cual el equipo no fue capaz de registrar, ya que la temperatura mínima que pudo registrar el PPMS es de 2 K.

4.7. Análisis Termomagnético (TMA)

El análisis termomagnético es una técnica muy utilizada para la identificación de transiciones de fases magnéticas. Cada fase presenta transiciones a una temperatura bien definida, como por ejemplo, la Temperatura de Curie.

El análisis termomagnético se llevó a cabo utilizando un Magnetómetro de Muestra Vibrante, modelo 9600, marca LDJ.

Para llevar a cabo el análisis, se utilizó una barra que resultó despostillada durante el proceso de corte (por lo que no podía ser utilizada para medir resistencia), de ~0.1 g. Las mediciones se llevaron a cabo con un campo aplicado de 100 Oe.

La figura 4.13 muestra el termomagnetograma obtenido en un rango de temperatura de 80 a 210 K, el cual muestra una transición magnética intensa entre 116 y 130 K.

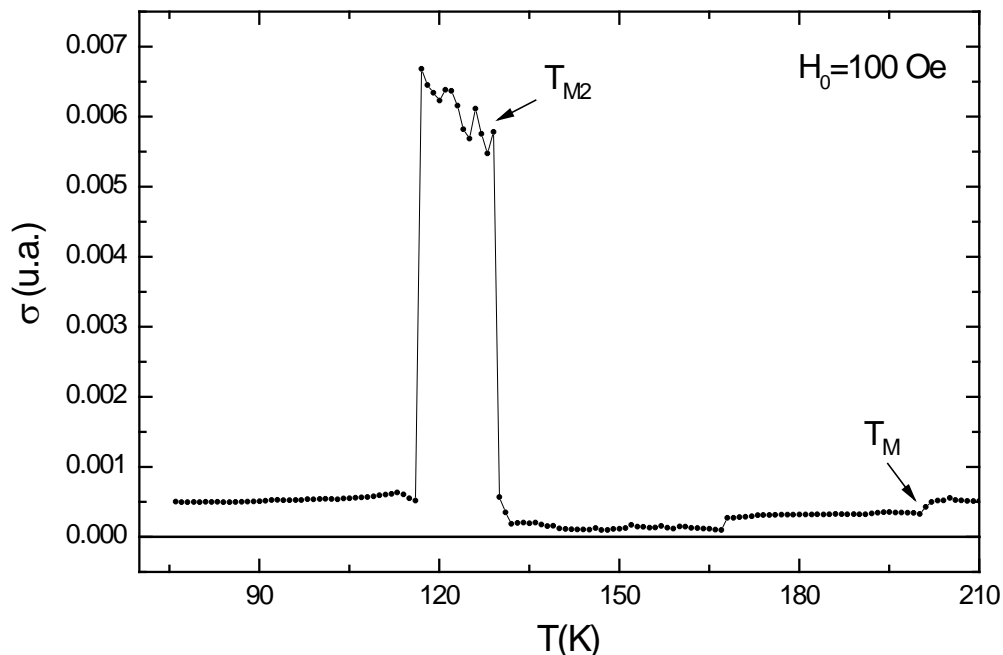


Figura 4.13. Análisis termomagnético de la Muestra Ru-1222.

En 167 K se observa un pequeño salto; sin embargo, por lo repentino del mismo, se cree que es resultado de una fluctuación del equipo, lo cual se comprobó con las mediciones de

susceptibilidad, Finalmente, alrededor de los 200 K se observa la aparición de un pequeño hombro, asociado a la transición magnética T_M .

4.8. Susceptibilidad AC

Para realizar la medición, se utilizó un susceptómetro de corriente alterna, marca Cryo-Star, de manufactura norteamericana. Al igual que en el TMA, la medición se realizó con una barrita que resultó con bordes irregulares durante el corte, de ~ 0.1 g (Muestra Ru-1222).

Para la medición se usa una pequeña bobina de campo que se alimenta con un voltaje sinusoidal, creando un campo magnético sinusoidal de pequeña amplitud. Dentro de la bobina de campo se sitúan, simétricamente, dos bobinas sensoras en serie oposición. Estas bobinas sensoras se conectan a la entrada del amplificador Lock-in que da, a su salida, señales proporcionales a las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad magnética compleja.

La figura 4.14 muestra el gráfico obtenido a una frecuencia de 100 Hz, con un campo aplicado de 4.9 Oe (ZFC), en un rango de temperatura de 26 a 300 K.

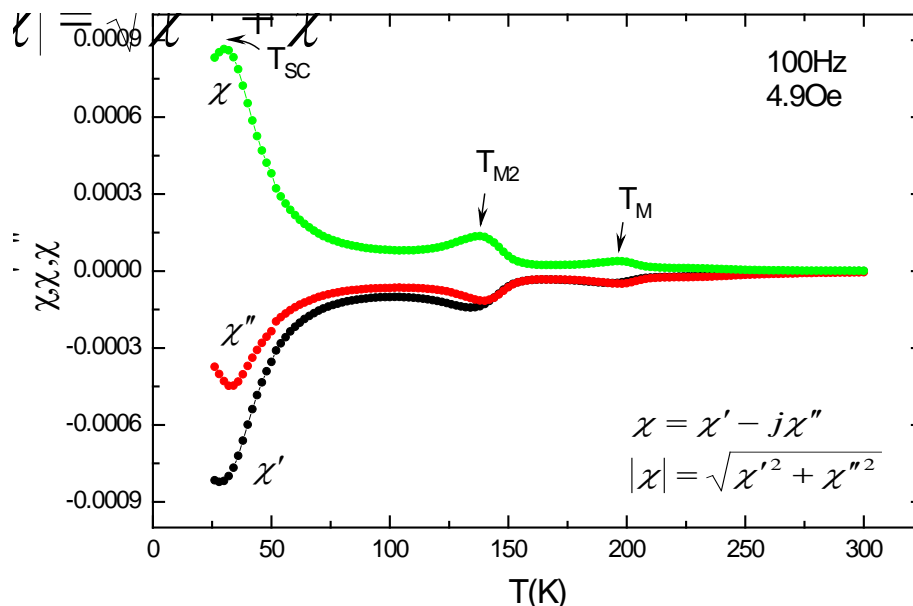


Figura 4.14. Gráfico de la susceptibilidad compleja (χ), mostrando, además, las componentes real (χ') e imaginaria (χ'').

El gráfico de susceptibilidad compleja, muestra las dos transiciones magnéticas del sistema (tal como se observó en el TMA); además de observarse la transición superconductora, la cual

presenta un máximo a 30 K. Las transiciones magnéticas presentan máximos en 138 K (T_{M2}) y en 196 K (T_M).

Ninguna de estas transiciones magnéticas observadas, por TMA y por susceptibilidad AC, corresponden a las fases de impureza, dado que la fase Sr-2116 se ordena magnéticamente alrededor de los 35 K (T_{MRu}) y la fase Ru-1212 se ordena alrededor de los 130K (T_{MRu}). Aún y cuando la temperatura de transición T_{M2} coincida con la temperatura de ordenamiento de la fase Ru-1212, la cantidad de fase presente no es suficiente para generar picos tan intensos como los observados en los gráficos.

Comparando el análisis realizado por TMA y el obtenido con susceptibilidad, se puede observar que la temperatura de transición magnética T_{M2} es dependiente del campo externo aplicado, desplazándose hacia una temperatura menor a medida que el campo aumenta

La explicación de la respuesta magnética de los ruteno-cupratos es un tema abierto a la discusión ya que todavía no existe una caracterización definitiva del orden magnético.

4.9. Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS)

La espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) es una técnica analítica poderosa que se utiliza para obtener información sobre la estructura electrónica y las propiedades de los materiales. La interacción de los electrones del haz incidente con la muestra da como resultado la excitación de los electrones hacia niveles de energía desocupados dentro de la banda de conducción, así como excitaciones colectivas de los electrones de valencia. Cuando se obtiene un espectro, la región de energías de hasta ~50 eV está dominada por excitaciones colectivas de los electrones de valencia (plasmón) y por transiciones interbanda. A mayores pérdidas de energías, aparecen los bordes de ionización, los cuales se producen debido a la excitación de los electrones interiores hacia la banda de conducción. La excitación de los electrones en capas atómicas internas, por electrones de alta energía, provee un método de estudio de los estados de conducción desocupados dentro de un sólido.

La región de pérdida de bajas energías (<50 eV) contiene información sobre las excitaciones de los electrones en las capas externas, así como de la estructura electrónica del material, la cual determina sus propiedades ópticas.

La teoría dieléctrica indica que es posible relacionar la distribución experimental de dispersión simple $S(E)$ con la función de pérdida de energía, $\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$, por:

$$S(E) = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im}\left[-\frac{1}{\varepsilon(q, E)}\right] \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E}\right)^2\right] \quad (4.1)$$

donde $\varepsilon(q, E) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ es la función dieléctrica compleja a una pérdida de energía E con una transferencia de momento q , a_0 es el radio de Bohr, m_0 es la masa del electrón en reposo, v es la velocidad del haz de electrones, θ es el ángulo de dispersión, $\theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2}$ es el ángulo característico de dispersión, γ es un factor relativístico, I_0 es la intensidad del haz incidente, t el espesor de la muestra y β es el semi-ángulo de colección.

Como las posiciones de los picos del espectro en la región de baja energía están influenciadas fuertemente por el plasmón de volumen y por las posiciones de otras excitaciones, el espectro de pérdida de energía no se puede asociar directamente a transiciones interbanda. Sin embargo, la parte imaginaria de la función dieléctrica $\varepsilon_2(E)$, sí se puede asociar a transiciones interbanda. Además, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se pueden obtener de la función de pérdida de energía mediante las relaciones de Kramers-Kronig.

Para relacionar los resultados experimentales obtenidos por EELS con la densidad de estados (DOS) de la estructura de bandas, podemos definir la densidad (conjunta) óptica de estados (OJDS), por:

$$J_1(E) = \frac{2E \varepsilon_2(E)}{\pi E_p^2} \quad (4.2)$$

donde E_p es la energía del plasmón en el modelo de Drude, definido por:

$$E_p^2 = \frac{\hbar n e^2}{\epsilon_0 m} \quad (4.3)$$

donde n es la densidad electrónica, e es la carga del electrón, m es la masa del electrón y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Procedimiento Experimental

Para poder obtener el espectro, fue necesario moler, en el mortero de ágata, un fragmento pequeño de la pastilla obtenida después del tratamiento de oxigenación (Muestra Ru-1222), de aproximadamente 0.1 gr. Una vez que la muestra fue reducida a polvo, se colocó una pequeña cantidad de ésta sobre el émbolo de una jeringa de vidrio, el émbolo se introdujo al cuerpo de la jeringa, se colocó el dedo índice sobre la abertura de la jeringa (la finalidad es generar vacío dentro del cuerpo de la jeringa) y, en un rápido movimiento, el émbolo se sustrajo del cuerpo de la jeringa. El procedimiento anterior asegura que el tamaño de partícula sea mucho menor al obtenido por molienda. Una vez que las partículas suspendidas comienzan a caer por gravedad (hay que esperar que las partículas de mayor tamaño caigan), el cuerpo de la jeringa se coloca sobre una rejilla de cobre, sobre la cual comienzan a caer las partículas de muestra de menor tamaño.

El espectro de pérdida de energía de electrones, obtenido en la región de bajas energías, se midió en un microscopio de transmisión Philips CM-200 operado a 200 kV, equipado con un Espectrómetro de Pérdida de Energía de Electrones con sistema de detección en Paralelo (PEELS modelo 766). El espectro fue tomado en modo de difracción con 0.1 eV/canal de dispersión, con una apertura de 2 mm. La resolución en energía fue del orden de 1.4 eV y se determinó midiendo el ancho a la altura media (FWHM) del pico elástico.

La figura 4.15 muestra las partes real e imaginaria de la función dieléctrica derivadas del análisis de Kramers-Kronig. El espectro de ϵ_1 muestra que el plasmón se localiza a 4.85 eV. Este valor se determina en E ($\epsilon_1 = 0$), cuando ϵ_1 cruza el eje de energías con pendiente positiva.

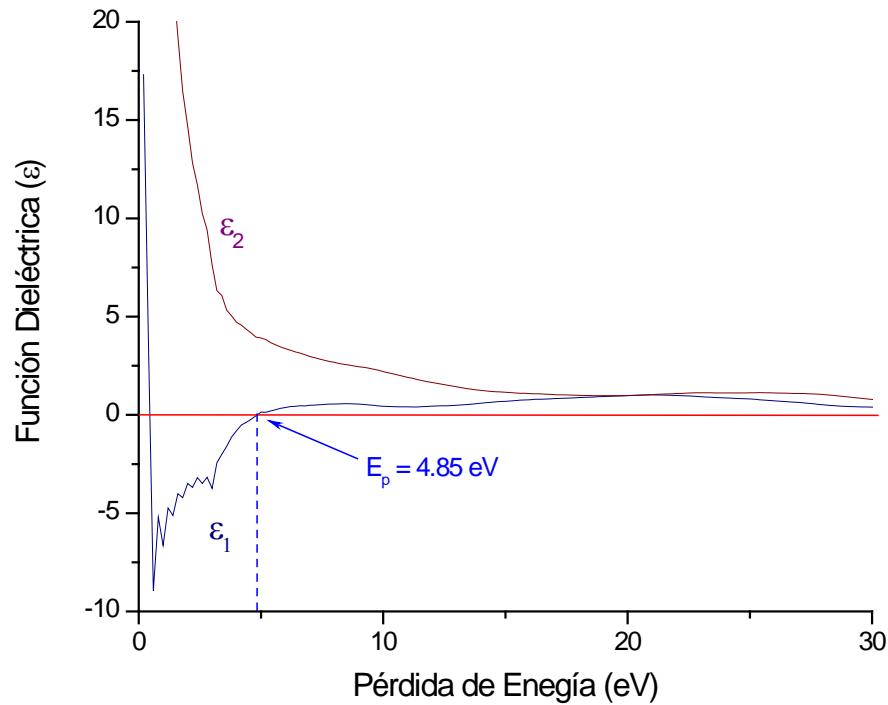


Figura 4.15. Partes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica

La función de pérdida de energía (figura 4.16) muestra la presencia de dos máximos bien definidos en 14 y 31.6 eV; además, se observa un hombro a 4.85 eV. Es importante recordar que el plasmón cambia de posición: se mueve hacia valores más altos de energía debido a las excitaciones por debajo de la frecuencia de plasma y hacia valores menores, debido a excitaciones de mayor energía. Esta es la razón por la cual el espectro de pérdida de energía no puede asociarse directamente a transiciones interbanda.

Sin embargo, las transiciones interbanda pueden relacionarse de manera directa con la parte imaginaria de la función dieléctrica, el valor de energía al cual ocurren dichas transiciones puede obtenerse del espectro de ϵ_2 (figura 4.15). Aunque es difícil observar este tipo de estructura en los gráficos de ϵ_2 contra E , es posible resaltar dichos picos al graficar la densidad óptica de estados (J_1), definida en la ecuación 4.2. La figura 4.17 muestra J_1 , en la cual se puede observar las transiciones interbanda y los bordes de ionización con más detalle. De acuerdo a OJDS, ocurren dos transiciones interbanda en 9.6 y 27.2 eV.

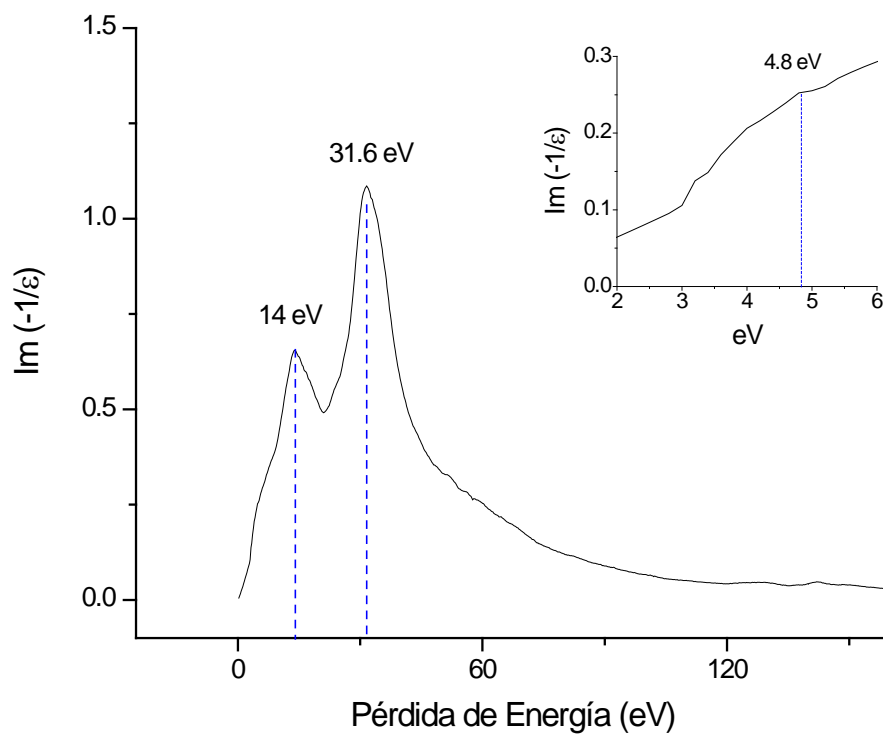


Figura 4.16. Función de pérdida de energía $\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon}\right]$, la inserción muestra un acercamiento en la región del hombro.

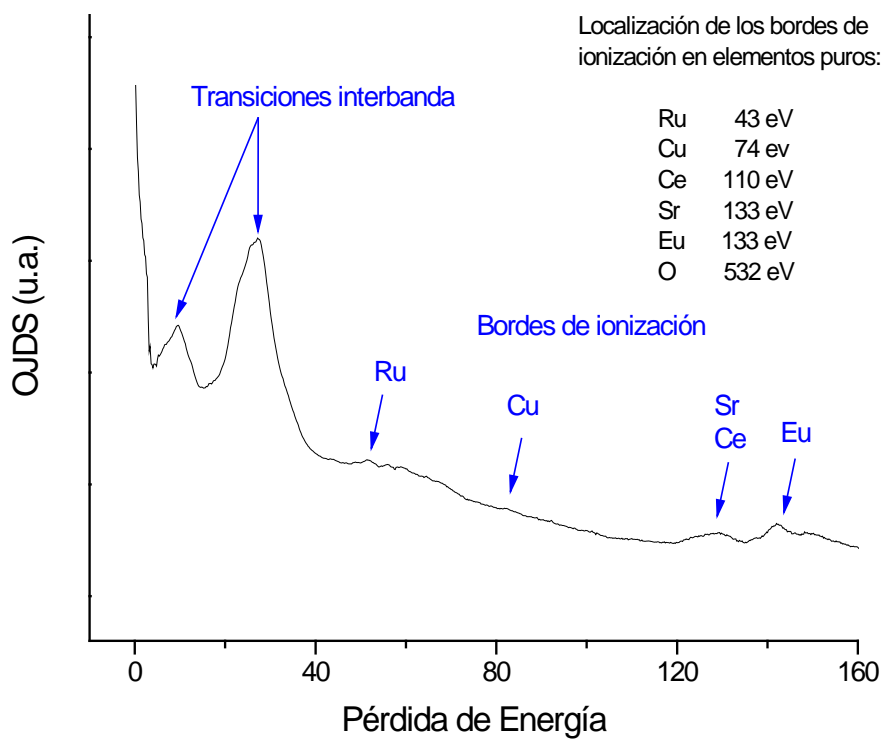


Figura 4.17. OJDS derivada del análisis Kramers-Kronig para la muestra Ru-1222.

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran la dependencia del índice de refracción (n) y del coeficiente de extinción (k) en función de la energía. Los valores de las propiedades ópticas obtenidas para esta muestra se presentan a modo de información, ya que es una información que puede ser muy valiosa para caracterizar las propiedades ópticas del material.

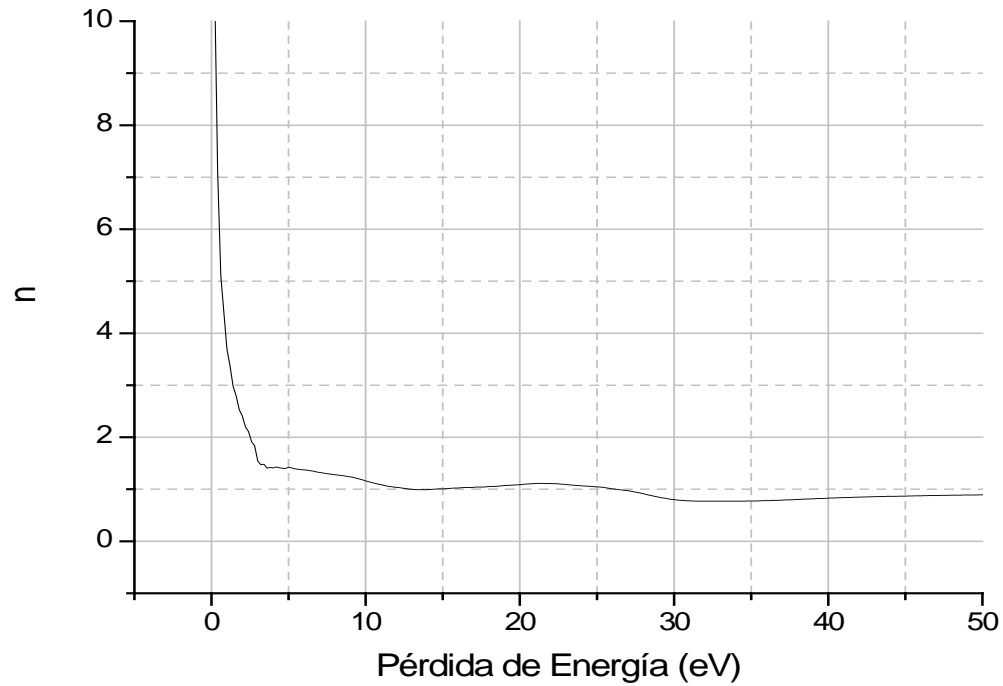
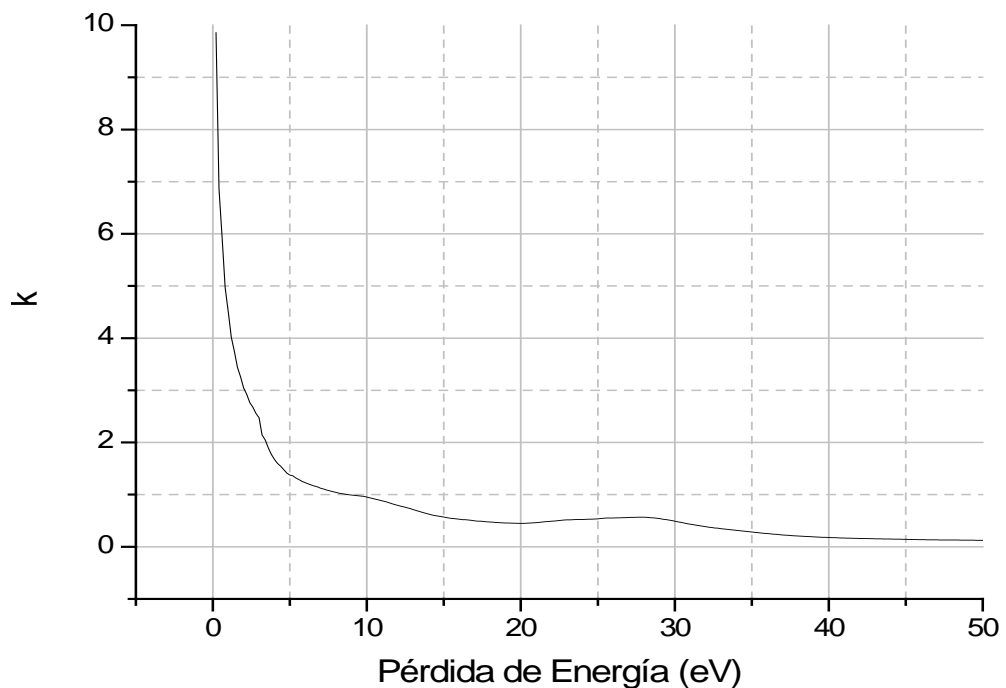
**Figura 4.18.** Dependencia del índice de refracción en función de la energía.

Figura 4.19. Dependencia del coeficiente de extinción en función de la energía.

4.10. Espectroscopia Mössbauer (MS)

El efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción resonante de cuantos gamma sin rechazo.

Los estudios Mössbauer (ME) realizados en muestras con pequeñas cantidades de hierro enriquecido (^{57}Fe), permiten utilizar el núcleo del ^{57}Fe como una sonda sensible para obtener información sobre los átomos e iones vecinos a los sitios donde se ubican los átomos de Fe a través de su influencia sobre los parámetros de la interacción hiperfinos: el corrimiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico y el desdoblamiento dipolar magnético. Usar cantidades pequeñas de hierro enriquecido (^{57}Fe) reduce al mínimo la alteración que produce el Fe a la estructura y las propiedades de la muestra estudiada.

Los parámetros hiperfinos se originan por tres interacciones básicas: 1) El corrimiento isomérico que consiste en un desplazamiento de los niveles de energía del núcleo debido a la interacción electrostática entre la carga eléctrica del núcleo y la parte de la carga eléctrica de los electrones s que penetran en el núcleo. Esto provoca un desplazamiento de las líneas de los espectros Mössbauer. 2) La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo en su primer estado excitado y el gradiente de campo eléctrico creado en el núcleo por los iones vecinos y por los electrones del propio átomo crea un desdoblamiento del nivel de energía del primer estado excitado del Fe. 3) La interacción dipolar magnética entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético en ese núcleo originado por la interacción de contacto de Fermi y otras interacciones crea un desdoblamiento de los niveles de energía del estado básico y el primer estado excitado del núcleo de ^{57}Fe .

Cuando existe un ordenamiento magnético definido (ferro- antiferro- o ferrimagnetismo), usualmente, cada sitio donde se localiza el Fe contribuye con un sexteto de líneas debidas a la interacción dipolar magnética. Esto ocurre cuando el tiempo de relajación del campo magnético efectivo es grande comparado con el período de Lamor de precesión del momento dipolar magnético del núcleo que es tiempo de medición Mössbauer característico. Además, cada sitio diferente puede contribuir a un desdoblamiento cuadrupolar eléctrico.

Cuando los iones Ru se encuentran ordenados magnéticamente, se acoplan, por interacciones de intercambio, con los iones de Fe residentes en estos sitios. El núcleo del Fe experimenta un campo magnético hiperfino dando lugar a un sexteto en los espectros Mössbauer observados.

A temperatura ambiente, sólo se observan dobletes debidos a la interacción cuadrupolar eléctrica y no se observan sextetos, ya que la muestra es paramagnética a ésta temperatura. Cada doblete cuadrupolar eléctrico puede tener su origen en diferentes simetrías puntuales, estados de valencia y/o estados de espín.

Procedimiento Experimental

Con la finalidad de poder realizar este tipo de análisis, fue necesario preparar una muestra dopada con 0.5% atómico de ^{57}Fe (Muestra $\text{Ru}_{0.915}\text{Fe}_{0.085}$ -1222), tal como se explicó en la metodología experimental. Para poder realizar el análisis, fue necesario moler, en el mortero de ágata, la pastilla obtenida después del tratamiento de oxigenación. Se utilizó una pequeña cantidad del polvo obtenido, ~0.15 g.

El espectro Mössbauer se midió a temperatura ambiente, utilizando un Espectrómetro Mössbauer, marca ASA, selectivo a átomos de hierro, el cual utiliza una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh. El espectro obtenido se ajustó utilizando el programa MossWinn. La calibración, para realizar el cambio de escala (de canales a velocidad), se realizó midiendo una lámina de α -Fe dentro del rango de interés.

Con la finalidad de proponer un buen ajuste, es necesario contar con información previa, sobre todo de cristalografía, de la muestra a tratar.

A temperatura ambiente, la muestra no presenta ordenamiento magnético, razón por la cual, se descarta la interacción hiperfina del desdoblamiento dipolar magnético. Sólo están presentes el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico.

Si la fuente y el absorbente difieren químicamente, el centro del espectro Mössbauer tendrá un corrimiento del cero de velocidad relativa. El corrimiento isomérico se produce por la interacción Coulombiana entre la carga nuclear y los orbitales electrónicos s del átomo ^{57}Fe .

Por otro lado, la interacción cuadrupolar eléctrica resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico en el núcleo, producido por las cargas de los iones vecinos y por las capas electrónicas incompletas del propio átomo de Fe que no tienen distribución simétrica (esférica) de carga. Esta interacción permite detectar variaciones en la estructura cristalina, en los ambientes locales atómicos, defectos de la red y en los estados electrónicos de conducción. Generalmente, no es posible evitar este tipo de efecto, a menos que existe una simetría cúbica (o tetragonal) perfecta.

El espectro Mössbauer se ajustó a través de tres aproximaciones, las cuales se mencionan a continuación.

Primera aproximación

Se propuso un conjunto infinito de distribuciones de dobletes. En esta primera aproximación, la cual consiste en una distribución continua de dobletes cuadrupolares eléctricos, se asumió una dependencia lineal del corrimiento isomérico (I.S.) con el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (Q.S.). La figura 4.20 muestra el ajuste obtenido en la primera aproximación. La tabla 4.6 muestra los valores medios obtenidos para el I.S. y el Q.S. como resultado del ajuste.

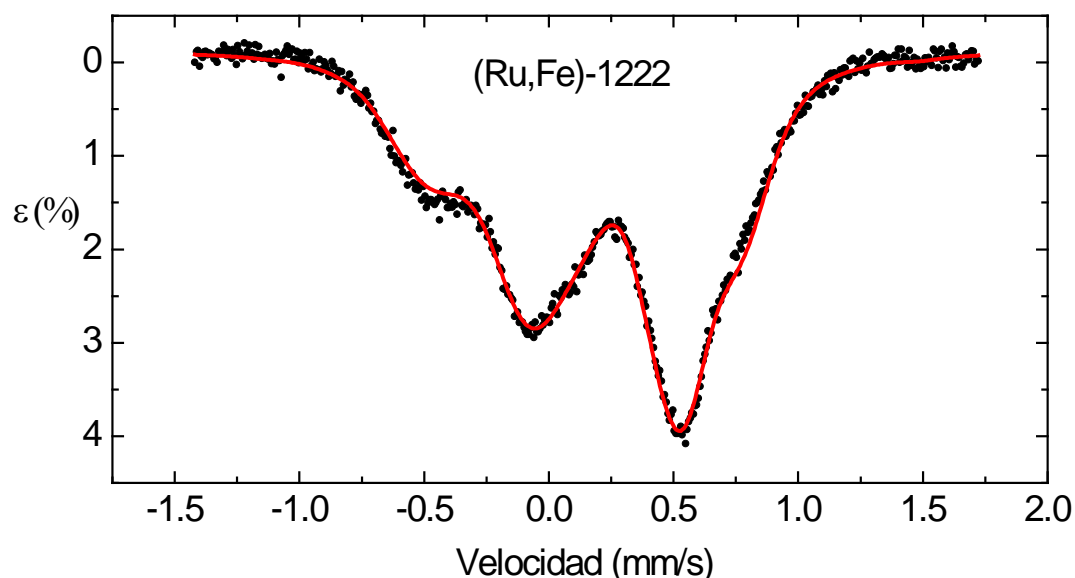


Figura 4.20. Ajuste obtenido durante la primera aproximación.

| Parámetro | Valor obtenido |
|-----------------------------------|----------------|
| Chi cuadrada | 752.7125 |
| Chi cuadrada normalizada | 1.5488 |
| Corrimiento isomérico (I.S.) | 0.2103 |
| Desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) | 0.7554 |
| Ancho de línea (W.L.) | 0.1919 |
| m | 0.1287 |
| b | 0.3076 |

Tabla 4.6. Valores de los parámetros obtenidos durante la primera aproximación.

Sin embargo, hay que recordar que el ajuste es para una distribución continua de dobletes cuadrupolares. El programa MossWinn; a su vez, muestra la probabilidad de ocurrencia de los diferentes valores del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (figura 4.21a), donde se puede observar claramente la presencia de dos máximos.

Este modelo asume la siguiente dependencia del corrimiento isomérico (I.S.) con el desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.):

$$\text{I.S.} = (m) (\text{Q.S.}) + b \quad (4.4)$$

siendo m y b las constantes de la línea recta que el programa MossWinn ajusta por mínimos cuadrados (tabla 4.6).

La figura 4.21b muestra la dependencia lineal de I.S. con respecto a Q.S. Con la ayuda de este gráfico, se pueden obtener los valores de I.S. y Q.S. en los cuales las probabilidades de ocurrencia fueron máximas, siendo estos 0.5923 de Q.S. y 0.2313 de I.S. para el primer máximo observado, y 1.2692 de Q.S. y 0.1442 de I.S. para el segundo máximo.

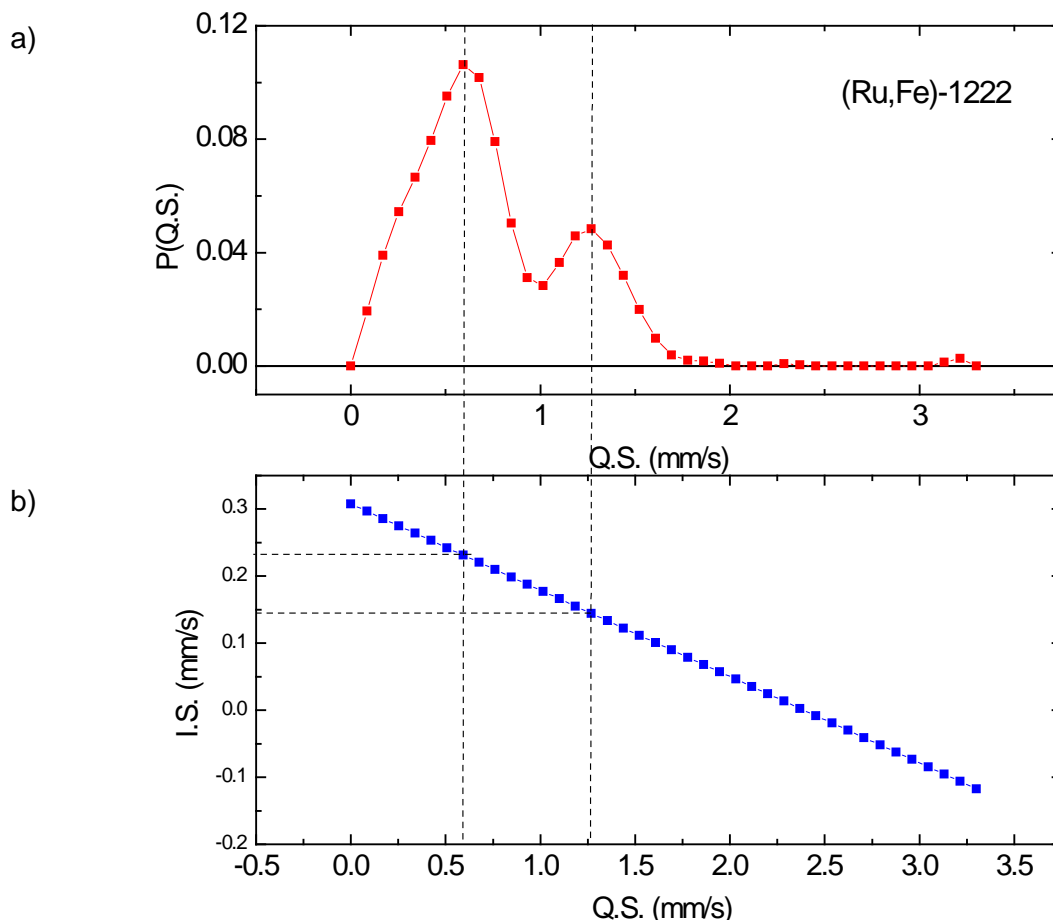


Figura 4.21. a) Probabilidad de ocurrencia del desdoblamiento cuadrupolar y b) determinación de I.S. y Q.S. para los máximos observados en la probabilidad de ocurrencia.

Segunda aproximación

Se propuso una segunda aproximación, la cual consiste de dos dobletes cuadrupolares.

Los parámetros de partida utilizados fueron los correspondientes a los dos máximos observados en la probabilidad de ocurrencia de Q.S. La figura 4.22 muestra el ajuste obtenido en la segunda aproximación, además la tabla 4.7 muestra el valor de los parámetros obtenidos después del ajuste.

Sin embargo, este ajuste no resultó satisfactorio, ya que la chi cuadrada es mayor a la obtenida en la primera aproximación, además, se obtuvieron valores de anchos de línea demasiado

grandes (> 0.4 mm/s) y, en la figura 4.18, se puede observar que la curva teórica no describe bien todos los puntos experimentales.

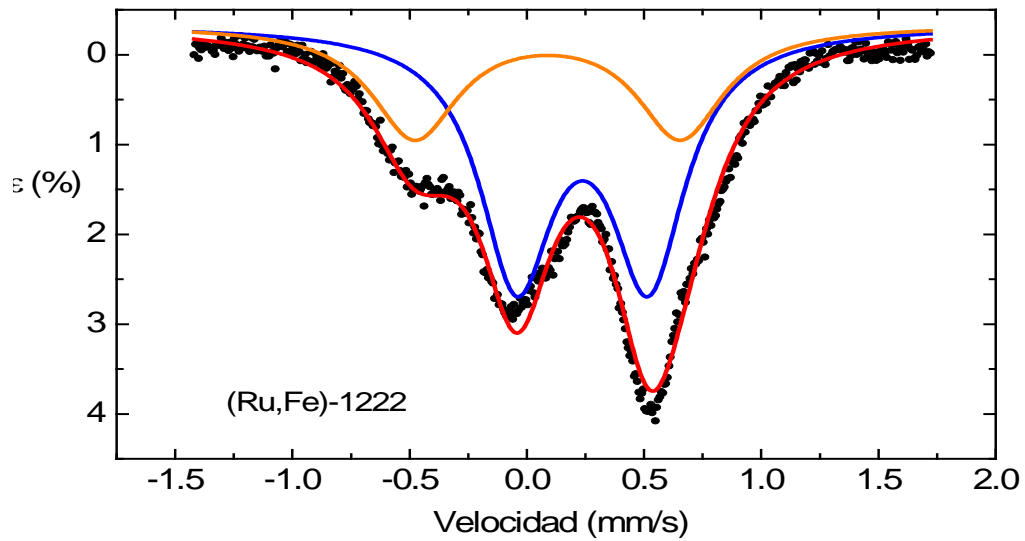


Figura 4.22. Ajuste obtenido durante la segunda aproximación.

| | Parámetro | Valor obtenido |
|--------------|-----------------------------------|----------------|
| | Chi cuadrada | 1396.1426 |
| | Chi cuadrada normalizada | 2.8966 |
| 1er doblete | Corrimiento isomérico (I.S.) | 0.2374 |
| | Desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) | 0.5621 |
| | Ancho de línea (W.L.) | 0.3870 |
| | % contribución al espectro | 64.9 |
| 2nd. doblete | Corrimiento isomérico (I.S.) | 0.0885 |
| | Desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) | 1.1329 |
| | Ancho de línea (W.L.) | 0.4548 |
| | % de contribución al espectro | 35.1 |

Tabla 4.7. Valores de los parámetros obtenidos durante la segunda aproximación.*Tercera aproximación*

En esta aproximación se propuso un modelo formado por tres dobletes cuadrupolares eléctricos. Los valores iniciales de ajuste propuestos fueron los obtenidos en la aproximación anterior, además de proponer un doblete con valores intermedios. La figura 4.23 muestra el ajuste obtenido en la tercera aproximación, además la tabla 4.8 muestra el valor de los parámetros obtenidos después del ajuste.

| | Parámetro | Valor obtenido |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| | Chi cuadrada | 638.2131 |
| | Chi cuadrada normalizada | 1.3268 |
| <u>1er. doblete</u> | Corrimiento isomérico (I.S.) | 0.4460 |
| | Desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) | 0.6696 |
| | Ancho de línea (W.L.) | 0.2644 |
| | % contribución al espectro | 17.8 |
| <u>2nd. doblete</u> | Corrimiento isomérico (I.S.) | 0.0361 |
| | Desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) | 1.0441 |
| | Ancho de línea (W.L.) | 0.3314 |
| | % contribución al espectro | 29.8 |
| <u>3er. doblete</u> | Corrimiento isomérico (I.S.) | 0.2066 |
| | Desdoblamiento cuadrupolar (Q.S.) | 0.5999 |
| | Ancho de línea (W.L.) | 0.3211 |
| | % contribución al espectro | 52.4 |

Tabla 4.8. Valores de los parámetros obtenidos durante la tercera aproximación.

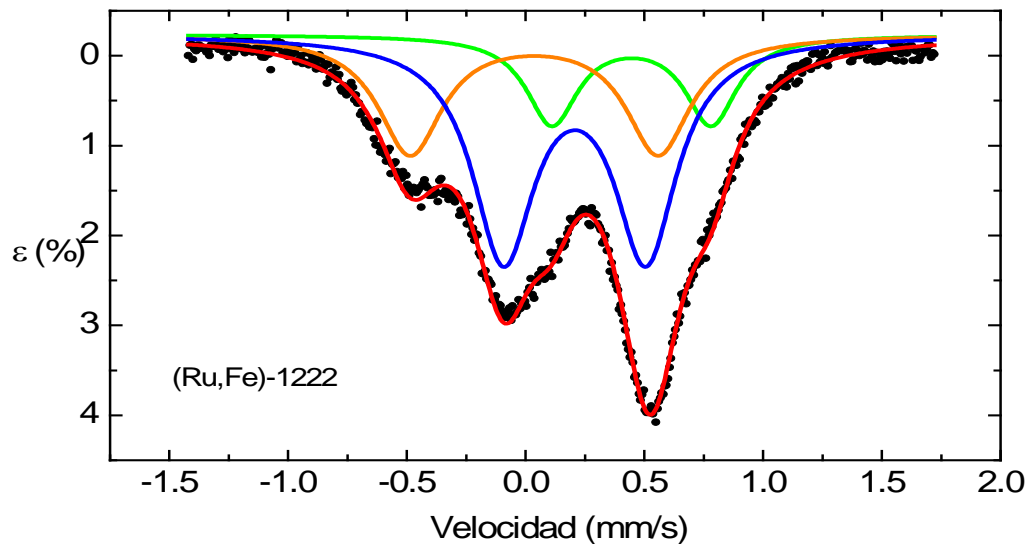


Figura 4.23. Ajuste obtenido durante la tercera aproximación.

La bondad de ajuste (chi cuadrada) es aceptable y menor que la de los modelos anteriores. Los anchos de línea son físicamente más razonables y la curva teórica describe satisfactoriamente el espectro Mössbauer.

Interpretación

De acuerdo al último modelo propuesto, el espectro Mössbauer obtenido a 300 K corresponde a un material paramagnético, y está compuesto por tres dobletes cuadrupolares, con valores de Q.S. de 0.5999, 0.6696 y 1.0441 mm/s; además de valores de I.S. de 0.2066, 0.4460 y 0.0361, respectivamente (tabla 4.8).

Algunos autores han propuesto que el núcleo ^{57}Fe sustituye al Ru en la celda (Felner, *et al.*, 1997), dada la gran similitud química de ambos átomos (el Ru se localiza por debajo del Fe en la tabla periódica) y por el hecho de que la mayoría de materiales superconductores de alta temperatura (HTSC), los átomos de Fe ocupan *predominantemente* el sitio Cu(1), el cuál es el sitio equivalente del Ru en los ruteno-cupratos, con un estado de valencia Fe^{3+} . La presencia de tres dobletes, y por lo tanto, tres valores distintos de Q.S.; pueden deberse a diferentes ambientes locales del sitio donde se localiza el Ru (figura 4.24) originados por inhomogeneidades en la distribución del oxígeno.

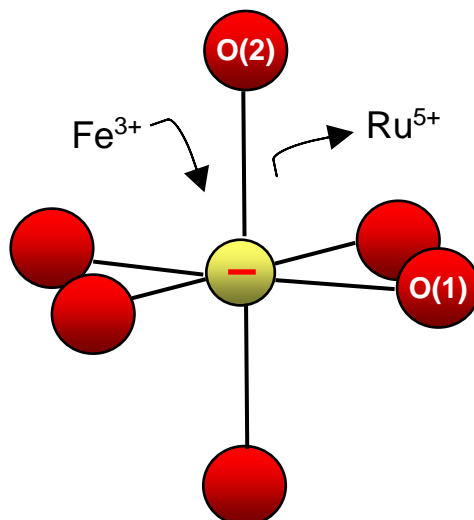


Figura 4.24. La introducción de un núcleo Mössbauer de ^{57}Fe en un sitio Ru^{5+} provoca una descompensación de carga local. Con la finalidad de preservar la neutralidad de carga, pueden crearse vacancias de oxígeno alrededor del sitio.

Otra posibilidad es que el Fe se ubique en otros sitios diferentes a los del Ru, como pueden ser los sitios del Cu.

Todo esto indica que se requieren cálculos de los gradientes de campo eléctrico para diferentes vecindades y mayor información cristalográfica por DRX o por difracción de neutrones para poder definir el origen de los diferentes dobletes presentes en el modelo propuesto.

CAPITULO 5.

Conclusión

Conclusión y Trabajos a Futuro

5.1. Conclusiones

1.- El procedimiento de fabricación utilizado para la síntesis del compuesto Ru-1222 es una alternativa factible para obtener un material ferromagnético y superconductor.

2.- Mediante DRX y refinamiento Rietveld, se determinó que las muestras fabricadas presentan la fase Ru-1222 como mayoritaria; además de que están presentes las fases Sr-2116 y Ru-1212.

3.- La muestra dopada con hierro enriquecido no presenta las fases Sr-2116 y Ru-1212. Además, la introducción de hierro enriquecido no produce grandes variaciones en los parámetros cristalinos.

4.- La microestructura presenta granos en forma de placas, los cuales se encuentran rodeados por una fracción significativa de granos más pequeños de morfología irregular.

5.- El contenido de Cu, Eu y Ce determinado por EDAX corresponde bien con los valores nominales; sin embargo, existe discrepancia entre el contenido de Ru, Sr y O determinado por EDAX.

6.- Las mediciones de resistencia indican que la muestra es superconductora y que las diferentes temperaturas críticas, asociadas a la superconductividad, disminuyen con el aumento del campo magnético aplicado.

7.- Por termomagnetometría y susceptibilidad magnética AC se determinaron dos transiciones magnéticas dentro de los intervalos de 116-150 K y de 180-210 K. Ninguna de estas transiciones corresponde a las fases de impureza. Sin embargo, la naturaleza del orden magnético continúa siendo un tema abierto a la discusión.

8.- A través del análisis de Kramers-Kronig, realizado al espectro EELS en la región de bajas energías, se observó la presencia de un plasmón en 4.85 eV; además, se observaron dos transiciones interbanda intensas, las cuales se presentan en varios superconductores de alta temperatura (por ejemplo en el YBCO) y han sido atribuidas a transiciones interbanda d-d.

9.- El espectro Mössbauer, medido a temperatura ambiente, indica que el material es paramagnético y que el Fe se encuentra en tres sitios diferentes que producen diferentes valores del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico y del corrimiento isomérico.

5.2. Trabajos a Futuro

1.- Obtener los espectros de EELS en las regiones de altas energías; así como realizar cálculos detallados de bandas para determinar la naturaleza exacta de las transiciones observadas.

2.- Determinar la simetría local y el poliedro de coordinación de los sitios que ocupa el hierro; así como su estado de valencia y su estado de espín (alto espín o bajo espín). Para lograr esto, se requiere de información cristalofísica adicional y de cálculos numéricos del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico que incluya las contribuciones al gradiente de campo magnético en diferentes ambientes locales, tanto de los iones vecinos de la red, como de los electrones 3d del propio átomo de Fe.

3.- Realizar mediciones de los espectros Mössbauer en función de la temperatura, particularmente antes y después de cada transición magnética, con la finalidad de contar con mediciones sistemáticas del comportamiento magnético de la muestra.

LITERATURA CITADA

Awana, V.P.S.; Balamurugan, S.; Sharath Chandra, L.S.; Deshpande, A.; Ganesan, V.; Kishan, H.; Takayama-Muromachi, E.; Narlikar, A.V.; *Synthesis and physical characterization of superconductivity-magnetism crossover compound $RuSr_2(Eu,Ce)_2Cu_2O_{10-\delta}$* , Solid State Communications 138, 452 (2006).

Bauernfeind, L.; Widder, W.; Braun, H.F.; *Ruthenium-based layered cuprates $RuSr_2LnCu_2O_8$ and $RuSr_2(Ln_{1+x}Ce_{1-x})Cu_2O_{10}$ ($Ln = Sm, Eu$ and Gd)*, Physica C 254, 151 (1995).

Bernhard, C.; Tallon J.L.; Niedermayer, Ch.; Blasius, Th.; Golnik, A.; Brücher, E. ; Kremer, R.K.; Noakes, D.R.; Stronach, C.E. and Ansaldo, E.J.; *Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $RuSr_2GdCu_2O_8$ studied by muon spin rotation (μ SR) and DC-magnetization*, Phys. Rev. B 59, 14099 (1999).

Butera, A.; Fainstein, A.; Winkler, E. and Tallon, J.; *Ferromagnetic correlations and mixed Ru valence in the magnetic superconductor $RuSr_2(Eu,Gd)Cu_2O_8$* , Phys. Rev. B 63, 054442, (2001).

Cardoso, C.A.; Araujo-Moreira, F.M.; Awana, V.P.S.; Takayama-Muromachi, E.; de Lima, O.F.; Yamauchi, H. and Karppinen, M.; *Spin glass behavior in $RuSr_2Gd_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$* , Phys. Rev. B 67, 020407 (2003).

Cardoso, C.A.; Lanfredi, A.J.C.; Chiquito, A.J.; Araújo-Moreira, F.M.; Awana, V.P.S.; Kishan, H.; de Almeida, R.L. and de Lima, O.F.; *Magnetic and superconducting properties of $RuSr_2Gd_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ samples: Dependence on the oxygen content and aging effects*, Phys. Rev. B 71, 134509 (2005).

Chen, X.H.; Sun, Z.; Wang, K.Q.; Li, S.Y.; Xiong, Y.M.; Yu, M. and Cao, I.Z.; *Transport properties and specific heat of $RuSr_2GdCu_2O_8$ and $RuSr_2Gd_{1.4}Ce_{0.6}Cu_2O_y$ in magnetic fields*, Phys. Rev. B 63, 064506 (2001)

Citro, R.; Angilella, G.G.N.; Marinaro, M. and Pucci, R.; *Pressure dependence of superconducting and magnetic critical temperatures in the ruthenocuprates*, Phys. Rev. B 71, 134525 (2005).

Dzyaloshinsky, I.; *A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics*, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).

Felner, I.; Asaf, U.; Levi, Y. and Millo, O.; *Coexistence of magnetism and superconductivity in $R_{1.4}Ce_{0.6}RuSr_2Cu_2O_{10-\delta}$ ($R = Eu$ and Gd)*, Phys. Rev. B 55, R3374 - R3377 (1997).

Felner, I.; Asaf, U.; Levi, Y. and Millo, O.; *Tuning the Superconducting and Ferromagnetic Behavior by Oxygen and Hydrogen Doping in $Eu_{1.5}Ce_{0.5}RuCu_2O_{10-\delta}$* , Physica C 334, 141-151 (2000).

Felner, I.; Asaf, U. and Galstyan, E.; *Magnetic-superconducting phase diagram of $Eu_{2-x}Ce_xRuSr_2Cu_2O_{10-\delta}$* , Phys. Rev. B 66, 024503 (2002).

Felner, I. and Galstyan, E.; *Decoupling of the Magnetic State in RuSr₂Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O_{10-δ}*, Int. J. Mod. Phys. B 17, 3617 (2003).

Felner, I.; Galstyan, E.; Herber, R.H. and Nowik, I.; *Magnetization and ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mössbauer studies of magnetism in RuR_{2-x}Ce_xSr₂Cu₂O₁₀ (R = Eu,Gd)*, Phys. Rev. B 70, 094504 (2004).

Felner, I.; Galstyan, and Nowik, I.; *The possible origin of the higher magnetic phase transition in RuSr₂Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O₁₀ (Ru-1222)*; Phys. Rev. B 71, 064510 (2005).

Fuentes, L; El método Rietveld, *Introducción al Método de Rietveld*, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2002.

García, S.; Musa, J.E.; Freitas, R.S. and Ghivelder, L.; *Magneto-transport study of intra- and intergrain transitions in the magnetic superconductors RuSr₂GdCu₂O₈ and RuSr₂Gd_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O₁₀*, Physical Review B, 68, 144512 (2003).

García, S.; Ghivelder, L.; Soriano, S. and Felner, I.; *Magnetization scaling in the ruthenate-cuprate RuSr₂Eu_{1.4}Ce_{0.6}RuCu₂O_{10-δ} (Ru-1222)*, Eur. Phys. J. B, 53, 307 (2006)

Jorgensen, J.D.; Chmaissem, O.; Shaked, H.; Short, S.; Klamut, P.W.; Dabrowski, B. and Tallon, J.L.; *Magnetic ordering in the superconducting weak ferromagnets RuSr₂GdCu₂O₈ and RuSr₂EuCu₂O₈*, Phys. Rev. B 63, 054440 (2001).

Shengelaya, A.; Khasanov, R.; Eshchenko, D.G.; Felner, I.; Asaf, U.; Savic, I.M.; Keller, H. and Müller, K. A.; *Coexistence of magnetism and superconductivity in Eu_{1.4}Ce_{0.6}RuSr₂Cu₂O₁₀: A muon spin rotation and magnetization study*, Phys. Rev. B 69, 024517 (2004).

Knee, C.S.; Rainford, B.D.; Weller, M.T.; *Crystal structure of the ferromagnetic superconductor RuSr₂(Gd_{1.3}Ce_{0.7})Cu₂O_{10-δ} by powder neutron diffraction*, J. Matter Chem. 10, 2445 (2000).

Kuz'micheva, G.M.; Luparev, V.V.; Khybov, E.P.; Kostyleva, I.E.; Andreenko, A.S.; Gavrilov, K.N.; *Crystal structure of Ru(Sr,Gd)₂(Gd,Sr)Cu₂O₈ and Ru(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O₁₀ phases*, Physica C 350, 105 (2001).

Lorenz, B.; Xue, Y.Y.; Meng, R.L. and Chu, C.W.; *Field dependence of the intragrain superconductive transition in RuSr₂EuCu₂O₈*, Phys. Rev. B 65, 174503 (2002).

Lynn, J.W.; Keimer, B.; Ulrich, C.; Bernhard, C. and Tallon, J.L.; *Antiferromagnetic ordering of Ru and Gd in superconducting RuSr₂GdCu₂O₈*, Phys. Rev. B 61, R14964 - R14967 (2000).

Lynn, J. W.; Chen, Y.; Huang, Q.; Goh, S. K. and Williams, G. V. M.; *Search for magnetic order in superconducting RuSr₂Eu_{1.2}Ce_{0.8}Cu₂O₁₀*; Phys. Rev. B 76, 014519 (2007).

Matvejeff, M.; Awana, V.P.S.; Jang, L.Y.; Liu, R.S. ; Yamauchi, H. and Karppinen, M.; *Oxygen non-stoichiometry in Ru-1212 and Ru-1222 magnetosuperconductors*; physica C 87, 392 (2003):

McCrone, J.E.; Tallon, J.E. and Tallon, J.L.; *Magneto-transport properties of the ruthenocuprate $RuSr_2GdCu_2O_8$* , J. Low Temp. Phys. 117, 1199 (1999)

Moriya, T.; *New Mechanism of Anisotropic Superexchange Interaction*, Phys. Rev. Lett. 4, 228 - 230 (1960).

McLaughlin, A.C.; Zhou, W.; Atfield, J.P.; Fitch, A.N. and Tallon, J.L.; *Structure and microstructure of the ferromagnetic superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$* , Phys. Rev. B 60, 7512 - 7516 (1999).

Nachtrab, T.; Bernhard, C.; Lin, C; Koelle, D. And Kleiner, R.; *The ruthenocuprates: natural superconductor-ferromagnet multilayers*, C. R. Physique 7, 68 (2006).

Nakamura, K; Park, K.T. and Freeman, A.J.; Phys. Rev. B 63, 024507, (2001).

Nalwa, H.S., *Magnetic Nanostructures*, Ed. American Scientific Publisher (2000).

Sonin, E.B. and Felner, I.; *Spontaneous vortex phase in a superconducting weak ferromagnet*, Phys. Rev. B 57, R14000 - R14003 (1998).

Williams, G.V.M. and Ryan, M.; *Raman transport and magnetization study of the $RuSr_2R_{2-x}Ce_xCu_2O_{10+\delta}$ ($R = Gd, Eu$) high-temperature superconducting cuprates*, Phys. Rev. B 64, 094515 (2001).

Xue, Y.Y.; Cao, D.H.; Lorenz, B. and Chu, C.W.; *Evidence for possible phase separations in $RuSr_2(Gd,Ce)_2Cu_2O_{10-\delta}$* , Phys. Rev. B 65, 020511 (2001).

Xue, Y.Y.; Lorenz, B.; Meng, R.L.; Baikalov, A. and Chu, C.W.; *Granularity and intragrain penetration depth in $RuSr_2GdCu_2O_8$* , Physica C 364-365, 251 (2001).

Xue, Y.Y.; Lorenz, B.; Baikalov, A.; Cao, D.H.; Li, Z.G. and Chu, C. W.; *Superconductivity, intragrain penetration depth, and Meissner effect of $RuSr_2(Gd,Ce)_2Cu_2O_{10+\delta}$* , Phys. Rev. B 66, 014503 (2002).

Xue, Y.Y.; Lorenz, B.; Cao, D.H. and Chu, C.W.; *Magnetic transitions and ferromagnetic clusters in $RuSr_2(Eu,Ce)_2Cu_2O_{10}$* , Phys. Rev. B 67, 184507 (2003).

Xue, Y.Y.; Chen, F.; Cmaidalka, J.; Meng, R.L. and Chu, C.W.; *Separation between antiferromagnetic and ferromagnetic transitions in $Ru_{1-x}Cu_xSr_2EuCu_2O_{8+\delta}$* , Phys. Rev. B 67, 224511 (2003).

Živković, I.; Hirai, Y.; Frazer, B.H.; Prester, M.; Drobac, D.; Ariosa, D.; Berger, H.; Pavuna, D; Margaritondo, G.; Felner, I. and Onellion, M.; *Ruthenocuprates $RuSr_2(Eu,Ce)_2Cu_2O_{10-y}$: Intrinsic magnetic multilayers*, Phys. Rev. B 65, 144420 (2002).

APÉNDICE

PCR obtenido durante la modelación de la Muestra Ru-1222, al proponer una muestra monofásica

```

COMM MODELACION DE Ru1222
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      3.737
! Files => DAT-file: rul, PCR-file: rul
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0  5  1  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0  0  0  0  1  0  4  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0
!
! lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpolarz -
>Patt# 1
 1.540600 1.544300 0.5000      25.000      7.0000      0.0000      0.0000      60.00      0.0000
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD      Sent0
   8 0.20  0.99  0.99  0.99  0.99      20.0000      0.020000      120.0000      0.000      0.000
!
!
!      22      !Number of refined parameters
!
! Zero      Code      SyCos      Code      SySin      Code      Lambda      Code MORE ->Patt# 1
 0.04011  61.00  0.00000      0.00  0.00000      0.00  0.000000      0.00  0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
 66.055      40.212      -23.544      3.9857      0.0000      0.0000
 21.000      31.000      41.000      51.000      0.000      0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 16.90
!-----
Ru-1222
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
 11  0  0  1.0  0.0  7.0  0  0  0  0  0  0  1665985.630  0  5  0
!
I 4/m m m      <--Space group symbol
!Atom Typ      X      Y      Z      Basis      Occ      In Fin N_t Spc /Codes
Ru  RU      0.00000  0.00000  0.00000  0.67000  1.84000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Ce  CE      0.00000  0.00000  0.00000  0.67000  0.16000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Sr  SR      0.00000  0.00000  0.42220  0.75000  3.40000  0  0  0  0
      0.00  0.00  161.00  0.00  0.00
Eu  EU      0.00000  0.00000  0.42220  0.75000  0.60000  0  0  0  0
      0.00  0.00  161.00  0.00  0.00
Eu  EU      0.00000  0.00000  0.29460  0.77000  3.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  171.00  0.00  0.00
Ce  CE      0.00000  0.00000  0.29460  0.77000  1.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  171.00  0.00  0.00
Cu  CU      0.00000  0.00000  0.14232  0.27000  4.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  181.00  0.00  0.00
O   O-2      0.00000  0.50000  0.13991  0.80000  8.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  191.00  0.00  0.00
O   O-2      0.00000  0.00000  0.07257  1.50000  4.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  201.00  0.00  0.00
O   O-2      0.00000  0.50000  0.25000  1.00000  4.00000  0  0  0  0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
O   O-2      0.22269  0.50000  0.00000  0.50000  4.04800  0  0  0  0
      211.00  0.00  0.00  0.00  0.00

```

```

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
  0.61636E-07  1.04242  1.22828  0.00000  0.00000  0.00000  0
      11.00000  121.000  221.000  0.000   0.000   0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-
Model
  0.042413  0.000000  0.008571 -0.001712  0.000000  0.000000  0.000000  0
      91.000   0.000   101.000  131.000   0.000   0.000   0.000
!      a      b      c      alpha  beta      gamma      #Cell Info
  3.838365  3.838365  28.453556  90.000000  90.000000  90.000000
  71.00000  71.00000  81.00000  0.00000  0.00000  0.00000
! Pref1      Pref2      Asyl      Asy2      Asy3      Asy4
  0.85410  0.00000  0.12566  0.02938  0.00000  0.00000
  111.00   0.00  141.00  151.00   0.00   0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern # 1
      20.000   120.000
    
```

PCR obtenido durante la modelación de la Muestra Ru-1222, al proponer la presencia de dos fases cristalinas: Ru-1222 y Sr-2116

```

COMM MODELACION DE Ru1222- Sr2116
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =          3.040
! Files => DAT-file: rul, PCR-file: rul
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0   5   2   0   0   0   1   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   0   1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   0   0   1   0   4   0   0   1   0   0   0   0   0   0   0   0
!
! lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpolarz -
>Patt# 1
 1.540600 1.544300  0.5000    25.000    7.0000    0.0000    0.0000    60.00    0.0000
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD      Sent0
   8  0.20  0.99  0.99  0.99  0.99      20.0000    0.020000    120.0000    0.000    0.000
!
!
      28      !Number of refined parameters
!
! Zero      Code      SyCos      Code      SySin      Code      Lambda      Code MORE ->Patt# 1
 0.03736  71.00  0.00000    0.00  0.00000    0.00  0.000000    0.00  0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
 64.142      38.566      -22.401      3.8037      0.0000      0.0000
   31.000      41.000      51.000      61.000      0.000      0.000
!-----
! Data for PHASE number:  1 ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:  13.28
!-----
Ru-1222
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
  11  0  0  1.0  0.0  7.0  0  0  0  0  0  0  1665985.630  0  5  0
!
I 4/m m m      <--Space group symbol
!Atom Typ      X      Y      Z      Biso      Occ      In Fin N_t Spc /Codes
Ru  RU      0.00000  0.00000  0.00000  0.67000  1.84000  0  0  0  0
           0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
Ce  CE      0.00000  0.00000  0.00000  0.67000  0.16000  0  0  0  0
           0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
Sr  SR      0.00000  0.00000  0.42223  0.75000  3.40000  0  0  0  0
           0.00      0.00      221.00      0.00      0.00
Eu  EU      0.00000  0.00000  0.42223  0.75000  0.60000  0  0  0  0
           0.00      0.00      221.00      0.00      0.00
Eu  EU      0.00000  0.00000  0.29466  0.77000  3.00000  0  0  0  0
           0.00      0.00      231.00      0.00      0.00
Ce  CE      0.00000  0.00000  0.29466  0.77000  1.00000  0  0  0  0
           0.00      0.00      231.00      0.00      0.00
Cu  CU      0.00000  0.00000  0.14258  0.27000  4.00000  0  0  0  0
           0.00      0.00      241.00      0.00      0.00
O   O-2     0.00000  0.50000  0.14003  0.80000  8.00000  0  0  0  0
           0.00      0.00      251.00      0.00      0.00
O   O-2     0.00000  0.00000  0.07138  1.50000  4.00000  0  0  0  0
           0.00      0.00      261.00      0.00      0.00
O   O-2     0.00000  0.50000  0.25000  1.00000  4.00000  0  0  0  0
           0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
O   O-2     0.23418  0.50000  0.00000  0.50000  4.04800  0  0  0  0
           271.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern #  1
! Scale      Shapel      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
 0.61457E-07  1.00392  1.14432  0.00000  0.00000  0.00000  0
    
```

```

11.00000  171.000  281.000  0.000  0.000  0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-
Model
0.040757  0.002000  0.008212 -0.000726  0.000000  0.000000  0.000000  0
131.000  0.000  141.000  181.000  0.000  0.000  0.000
!      a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
3.838272  3.838272  28.450916  90.000000  90.000000  90.000000
81.00000  81.00000  91.00000  0.00000  0.00000  0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.84835  0.00000  0.11576  0.02928  0.00000  0.00000
151.00  0.00  201.00  211.00  0.00  0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 41.95
!-----
Sr-2116
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
6 0 0 0.0 2.0 0.0 0 0 0 0 0 16776.525 0 5 0
!
P 21/n <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
Sr SR 0.00710 0.02910 0.24880 0.80000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Eu EU 0.50000 0.00000 0.00000 0.30000 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ru RU 0.50000 0.00000 0.50000 0.30000 2.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O-2 0.26830 0.29880 0.03600 0.50000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O-2 0.19670 -0.23010 0.03870 0.80000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O-2 -0.06960 0.48470 0.23320 0.90000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shap1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.43441E-06 0.99465 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-
Model
0.090145  0.002000  0.012918 -0.001140  0.000000  0.000000  0.000000  0
0.000  0.000  0.000  191.000  0.000  0.000  0.000
!      a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
5.722765  5.825605  8.240983  90.000000  90.247383  90.000000
101.00000  111.00000  121.00000  0.00000  0.00000  0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.80518  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
161.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
20.000 0.500

```

PCR obtenido durante la modelación de la Muestra Ru-1222, al proponer la presencia de tres fases cristalinas: Ru-1222, Sr-2116 y Ru-1212

```

COMM MODELACION DE Ru1222 - Sr2116 - Ru1212
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 2.836
! Files => DAT-file: rul, PCR-file: rul
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 3 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 0 0 1 0 4 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz -
>Patt# 1
  1.540600 1.544300 0.5000 25.000 7.0000 0.0000 0.0000 60.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  8 0.20 0.99 0.99 0.99 0.99 20.0000 0.020000 120.0000 0.000 0.000
!
!
  33 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.04237 81.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  64.125 38.718 -22.614 3.8322 0.0000 0.0000
  41.000 51.000 61.000 71.000 0.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 12.88
!-----
Ru-1222
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  11 0 0 1.0 0.0 7.0 0 0 0 0 0 1665985.630 0 5 0
!
I 4/m m m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ru RU 0.00000 0.00000 0.00000 0.67000 1.84000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ce CE 0.00000 0.00000 0.00000 0.67000 0.16000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Sr SR 0.00000 0.00000 0.42225 0.75000 3.40000 0 0 0 0
  0.00 0.00 271.00 0.00 0.00
Eu EU 0.00000 0.00000 0.42225 0.75000 0.60000 0 0 0 0
  0.00 0.00 271.00 0.00 0.00
Eu EU 0.00000 0.00000 0.29473 0.77000 3.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 281.00 0.00 0.00
Ce CE 0.00000 0.00000 0.29473 0.77000 1.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 281.00 0.00 0.00
Cu CU 0.00000 0.00000 0.14195 0.27000 4.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 291.00 0.00 0.00
O O-2 0.00000 0.50000 0.14061 0.80000 8.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 301.00 0.00 0.00
O O-2 0.00000 0.00000 0.07292 1.50000 4.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 311.00 0.00 0.00
O O-2 0.00000 0.50000 0.25000 1.00000 4.00000 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O-2 0.17772 0.50000 0.00000 0.50000 4.04800 0 0 0 0
  321.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shapel Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.57124E-07 0.95573 0.97829 0.00000 0.00000 0.00000 0

```

```

      11.00000    231.000    331.000    0.000    0.000    0.000
!      U          V          W          X          Y          GauSiz  LorSiz Size-
Model
      0.041125    0.000000    0.011354   -0.000759    0.000000    0.000000    0.000000    0
      161.000     0.000     171.000     241.000     0.000     0.000     0.000
!      a          b          c          alpha      beta          gamma      #Cell Info
      3.838524    3.838524    28.453873   90.000000    90.000000    90.000000
      91.00000    91.00000    101.00000    0.00000     0.00000     0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
      0.78137    0.00000    0.12148    0.01858    0.00000    0.00000
      201.00     0.00     251.00     261.00     0.00     0.00

```

```

!-----
! Data for PHASE number:  2  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:   40.69
!-----

```

Sr-2116

!

```

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
      6  0  0  0.0 2.0 0.0  0  0  0  0  0      16776.525  0  5  0

```

!

```

P 21/n          <--Space group symbol
!Atom Typ      X          Y          Z      Biso      Occ      In Fin N_t Spc /Codes
Sr  SR          0.00710    0.02910    0.24880    0.80000    4.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
Eu  EU          0.50000    0.00000    0.00000    0.30000    2.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
Ru  RU          0.50000    0.00000    0.50000    0.30000    2.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
O   O-2         0.26830    0.29880    0.03600    0.50000    4.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
O   O-2         0.19670   -0.23010    0.03870    0.80000    4.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
O   O-2        -0.06960    0.48470    0.23320    0.90000    4.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00

```

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1

```

! Scale      Shapel      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
      0.44016E-06    0.93121    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0
      21.00000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000

```

```

!      U          V          W          X          Y          GauSiz  LorSiz Size-
Model
      0.090559    0.000000    0.017156    0.000000    0.000000    0.000000    0.000000    0
          0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!      a          b          c          alpha      beta          gamma      #Cell Info
      5.722567    5.826142    8.246123   90.000000    90.247551    90.000000
      111.00000   121.00000   131.00000    0.00000     0.00000     0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
      0.80716    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
      211.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00

```

```

!-----
! Data for PHASE number:  3  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:   16.68
!-----

```

Ru1212

!

```

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth      ATZ      Nvk Npr More
      8  0  0  2.0 0.0 0.0  0  0  0  0  0      14927.245  0  5  0

```

!

```

P 4/M M M          <--Space group symbol
!Atom Typ      X          Y          Z      Biso      Occ      In Fin N_t Spc /Codes
Ru  Ru          0.00000    0.00000    0.00000    0.22000    2.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
Sr  Sr          0.50000    0.00000    0.19030    0.49000    4.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
Eu  Eu          0.50000    0.00000    0.50000    0.07000    2.00000    0  0  0  0
          0.00     0.00     0.00     0.00     0.00

```



```

Cu   Cu       0.00000  0.00000  0.35470  0.14000  4.00000  0  0  0  0
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
O    O       0.18880  0.68880  0.00000  0.59000  2.80000  0  0  0  0
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
O    O       0.68880  0.18880  0.00000  0.59000  1.08000  0  0  0  0
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
O    O       0.25000  0.25000  0.37140  0.42000  8.00000  0  0  0  0
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
O    O       0.00000  0.00000  0.16530  0.00000  4.00000  0  0  0  0
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
!  Scale      Shapel      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.95468E-08  0.50000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0
      31.00000  0.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-
Model
0.000000  0.006242  -0.000170  0.000000  0.000000  0.000000  0.000000  0
0.000  181.000  191.000  0.000  0.000  0.000  0.000
!      a      b      c      alpha      beta      gamma      #Cell Info
5.428614  5.428614  11.602632  90.000000  90.000000  90.000000
141.00000  141.00000  151.00000  0.00000  0.00000  0.00000
!  Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
0.42307  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
221.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
!  2Th1/TOF1  2Th2/TOF2  Pattern # 1
20.000  120.000

```

Archivo Ru1.sum obtenido durante la modelación de la Muestra Ru-1222, al proponer la presencia de tres fases cristalinas: Ru-1222, Sr-2116 y Ru-1212

```

*****
** PROGRAM FullProf.2k (Version 3.71 - Sep2006-ILL JRC) **
*****

      M U L T I  -- P A T T E R N
      Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
      Refinement of X-ray and/or Neutron Data

Date: 14/08/2007  Time: 10:32:49.062

=> PCR file code: rul
=> DAT file code: rul.dat          -> Relative contribution: 1.0000
=> Title: MODELACION DE Ru1222 - Sr2116 - Ru1212

==> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN No.: 1

=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
    Bragg-Brentano or Debye-Scherrer geometry
=> The 5th default profile function was selected

=> Data supplied in free format for pattern: 1
=> Wavelengths: 1.54060 1.54430
=> Cos(Monochromator angle)= 0.0000
=> Absorption correction (AC), muR-eff = 0.0000
=> Base of peaks: 2.0*HW* 7.00
==> Angular range, step and number of points:
    2Thmin: 20.000000 2Thmax: 120.000000 Step: 0.020000 No. of
points: 5001
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 1
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 2
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 3
=> Scor: 3.6335

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 33

-----
=> Phase No. 1 Ru-1222 I 4/m m m
-----

=> No. of reflections for pattern#: 1: 272/2

==> ATOM PARAMETERS:

Name      x      sx      y      sy      z      sz      B      sB      occ.  socc.  Mult
Ru      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.670( 0) 0.670( 0) 1.840( 0) 2
Ce      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.670( 0) 0.670( 0) 0.160( 0) 2
Sr      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.42225( 23) 0.750( 0) 3.400( 0) 4
Eu      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.42225( 23) 0.750( 0) 0.600( 0) 4
Eu      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.29473( 16) 0.770( 0) 3.000( 0) 4
Ce      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.29473( 16) 0.770( 0) 1.000( 0) 4
Cu      0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.14195( 42) 0.270( 0) 4.000( 0) 4
O       0.00000( 0) 0.50000( 0) 0.14061( 139) 0.800( 0) 8.000( 0) 8
    
```



```
O 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.07292( 137) 1.500( 0) 4.000( 0) 4
O 0.00000( 0) 0.50000( 0) 0.25000( 0) 1.000( 0) 4.000( 0) 4
O 0.17772(1130) 0.50000( 0) 0.00000( 0) 0.500( 0) 4.048( 0) 8
```

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

```
=> Cell parameters      :
      3.83852  0.00014
      3.83852  0.00014
      28.45387 0.00143
      90.00000 0.00000
      90.00000 0.00000
      90.00000 0.00000

=> overall scale factor :      0.000000057      0.000000001
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.95573  0.06793
=> Overall tem. factor  : 0.97829  0.07046
=> Halfwidth parameters :      0.04112  0.00457
      0.00000  0.00000
      0.01135  0.00110
=> Preferred orientation: 0.78137  0.01015
      0.00000  0.00000
=> Asymmetry parameters : 0.12148  0.01200
      0.01858  0.00303
      0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000
=> X and y parameters   : -0.00076  0.00135
      0.00000  0.00000
=> Strain parameters    : 0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.00000  0.00000
      0.00000  0.00000
```

=> Phase No. 2 Sr-2116 P 21/n

=> No. of reflections for pattern#: 1: 851/2

==> ATOM PARAMETERS:

| Name | x | sx | y | sy | z | sz | B | sB | occ. | socc. | Mult |
|------|--------------|----|--------------|----|-------------|----|-----------|----|-----------|-------|------|
| Sr | 0.00710(0) | | 0.02910(0) | | 0.24880(0) | | 0.800(0) | | 4.000(0) | | 4 |
| Eu | 0.50000(0) | | 0.00000(0) | | 0.00000(0) | | 0.300(0) | | 2.000(0) | | 2 |
| Ru | 0.50000(0) | | 0.00000(0) | | 0.50000(0) | | 0.300(0) | | 2.000(0) | | 2 |
| O | 0.26830(0) | | 0.29880(0) | | 0.03600(0) | | 0.500(0) | | 4.000(0) | | 4 |
| O | 0.19670(0) | | -0.23010(0) | | 0.03870(0) | | 0.800(0) | | 4.000(0) | | 4 |
| O | -0.06960(0) | | 0.48470(0) | | 0.23320(0) | | 0.900(0) | | 4.000(0) | | 4 |

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

```
=> Cell parameters      :
      5.72257  0.00403
      5.82614  0.00228
      8.24612  0.00513
      90.00000 0.00000
      90.24755 0.00000
      90.00000 0.00000

=> overall scale factor :      0.000000440      0.000000019
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.93121  0.00000
```

```

=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
=> Halfwidth parameters : 0.09056 0.00000
                        0.00000 0.00000
                        0.01716 0.00000
=> Preferred orientation: 0.80716 0.04818
                        0.00000 0.00000
=> Asymmetry parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
=> X and y parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
=> Strain parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
    
```

```

-----
=> Phase No. 3 Ru1212 P 4/M B M
-----
    
```

```

=> No. of reflections for pattern#: 1: 324/2
    
```

==> ATOM PARAMETERS:

| Name | x | sx | y | sy | z | sz | B | sB | occ. | socc. | Mult |
|------|-------------|----|-------------|----|-------------|----|-----------|----|-----------|-------|------|
| Ru | 0.00000(0) | | 0.00000(0) | | 0.00000(0) | | 0.220(0) | | 2.000(0) | | 2 |
| Sr | 0.50000(0) | | 0.00000(0) | | 0.19030(0) | | 0.490(0) | | 4.000(0) | | 4 |
| Eu | 0.50000(0) | | 0.00000(0) | | 0.50000(0) | | 0.070(0) | | 2.000(0) | | 2 |
| Cu | 0.00000(0) | | 0.00000(0) | | 0.35470(0) | | 0.140(0) | | 4.000(0) | | 4 |
| O | 0.18880(0) | | 0.68880(0) | | 0.00000(0) | | 0.590(0) | | 2.800(0) | | 4 |
| O | 0.68880(0) | | 0.18880(0) | | 0.00000(0) | | 0.590(0) | | 1.080(0) | | 4 |
| O | 0.25000(0) | | 0.25000(0) | | 0.37140(0) | | 0.420(0) | | 8.000(0) | | 8 |
| O | 0.00000(0) | | 0.00000(0) | | 0.16530(0) | | 0.000(0) | | 4.000(0) | | 4 |

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

```

=> Cell parameters :
                        5.42861 0.00035
                        5.42861 0.00035
                        11.60263 0.00285
                        90.00000 0.00000
                        90.00000 0.00000
                        90.00000 0.00000
=> overall scale factor : 0.000000010 0.000000001
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.50000 0.00000
=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
=> Halfwidth parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00624 0.00240
                        -0.00017 0.00078
=> Preferred orientation: 0.42307 0.01361
                        0.00000 0.00000
=> Asymmetry parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
=> X and y parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
=> Strain parameters : 0.00000 0.00000
                        0.00000 0.00000
    
```



```

=> Size parameters (G,L):      0.00000  0.00000
                                0.00000  0.00000
                                0.00000  0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Zero-point:      0.0424  0.0025
=> Background Polynomial Parameters ==>
                                64.1249  0.569051
                                38.7176  1.48443
                                -22.6136  1.02564
                                3.83220  0.190159
                                0.00000  0.00000
                                0.00000  0.00000

=> Cos( theta)-shift parameter :  0.0000  0.0000
=> Sin(2theta)-shift parameter :  0.0000  0.0000

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1

=> Cycle: 1 => MaxCycle: 8
=> N-P+C: 4968
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 11.5      Rwp: 15.3      Rexp: 9.12 Chi2: 2.80      L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 35.1      Rwp: 32.4      Rexp: 19.37 Chi2: 2.80
=> Deviance: 0.156E+05      Dev* : 3.128
=> DW-Stat.: 0.7816      DW-exp: 1.9255
=> N-sigma of the GoF: 89.773

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1

=> N-P+C: 4907
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 11.5      Rwp: 15.3      Rexp: 9.10 Chi2: 2.82      L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 34.9      Rwp: 32.4      Rexp: 19.26 Chi2: 2.82
=> Deviance: 0.155E+05      Dev* : 3.153
=> DW-Stat.: 0.7853      DW-exp: 1.9251
=> N-sigma of the GoF: 90.284

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 2.84

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----

=> Phase: 1
=> Bragg R-factor: 12.9      Vol: 419.247( 0.030) Fract(%): 95.05( 1.69)
=> Rf-factor= 12.1      ATZ: 1665985.630 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2
=> Bragg R-factor: 40.7      Vol: 274.927( 0.280) Fract(%): 4.84( 0.21)
=> Rf-factor= 27.4      ATZ: 16776.525 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3
=> Bragg R-factor: 16.7      Vol: 341.928( 0.090) Fract(%): 0.12( 0.01)
=> Rf-factor= 20.9      ATZ: 14927.245 Brindley: 1.0000

CPU Time: 3.813 seconds
          0.064 minutes

=> Run finished at: Date: 14/08/2007 Time: 10:32:52.906

```

PCR obtenido durante la modelación de la Muestra Ru_{0.915}Fe_{0.085}-1222.

```

COMM MODELACION DE RuFe1222
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      2.669
! Files => DAT-file: ru14, PCR-file: ru14
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  5  1  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0  0  0  0  2  0  4  0  0  -3  10  0  0  0  0  0  0  0  0
!
! lambda1 Lambda2      Ratio      Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpolarz -
>Patt# 1
1.540600 1.544300 0.5000 25.000 7.0000 0.0000 0.0000 60.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD      Sent0
  8 0.20 0.99 0.99 0.99 0.99      20.0000 0.020004 120.0000 0.000 0.000
!
!
22      !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.11657 61.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
117.69 4.8556 -6.9077 1.5587 0.0000 0.0000
21.000 31.000 41.000 51.000 0.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 10.32
!-----
Ru-1222
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  12 0 0 1.0 0.0 7.0 0 0 0 0 0 1665985.630 0 5 0
!
I 4/m m m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Ru RU 0.00000 0.00000 0.00000 0.67000 1.68360 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe FE 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.15640 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ce CE 0.00000 0.00000 0.00000 0.67000 0.16000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Sr SR 0.00000 0.00000 0.42244 0.75000 3.40000 0 0 0 0
0.00 0.00 161.00 0.00 0.00
Eu EU 0.00000 0.00000 0.42244 0.75000 0.60000 0 0 0 0
0.00 0.00 161.00 0.00 0.00
Eu EU 0.00000 0.00000 0.29538 0.77000 3.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 171.00 0.00 0.00
Ce CE 0.00000 0.00000 0.29538 0.77000 1.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 171.00 0.00 0.00
Cu CU 0.00000 0.00000 0.14293 0.27000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 181.00 0.00 0.00
O O-2 0.00000 0.50000 0.14372 0.80000 8.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 191.00 0.00 0.00
O O-2 0.00000 0.00000 0.07511 1.50000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 201.00 0.00 0.00
O O-2 0.00000 0.50000 0.25000 1.00000 4.00000 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O-2 0.19116 0.50000 0.00000 0.50000 4.04800 0 0 0 0
211.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shap1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.76753E-07 1.05436 1.18220 0.00000 0.00000 0.00000 0

```



```

    11.00000    121.000    221.000    0.000    0.000    0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-
Model
    0.021316  0.000000  0.014941  0.000136  0.000000  0.000000  0.000000  0
    91.000    0.000    101.000   131.000    0.000    0.000    0.000
!      a      b      c      alpha  beta  gamma  #Cell Info
    3.836196  3.836196  28.456144  90.000000  90.000000  90.000000
    71.00000  71.00000  81.00000  0.000000  0.000000  0.000000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
    0.93619  0.000000 -0.08965  0.02756  0.000000  0.000000
    111.00  0.00  141.00  151.00  0.00  0.00
! 2Th1/TOF1  2Th2/TOF2 Pattern # 1
    20.000    120.000

```