



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Síntesis, caracterización y propiedades eléctricas, magnéticas
y fotoluminiscentes del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, $x = 0.0 -$
1.0

Tesis presentada al

Posgrado en Ciencias Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias (Física Aplicada)

por

M. C. Adolfo Quiroz Rodríguez

asesorado por

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales

Coasesor Dra. Elizabeth Chavira Martínez

Puebla Pue.
Diciembre de 2014

Título: Síntesis, caracterización y propiedades eléctricas, magnéticas y fotoluminiscentes del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, $x = 0.0 - 1.0$

Estudiante: M. C. ADOLFO QUIROZ RODRÍGUEZ

COMITÉ

Dr. Palomino Merino M. Rodolfo
Presidente

Dr. Flores Desirena Benito
Secretario

Dr. Lozada Morales Rosendo L.
Vocal

Dr. Morales Sánchez Marco Antonio
Vocal

Dr. Rubio Rosas Efraín
Vocal

Dr. Quiñones Gálvan José
Vocal

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Asesor

Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Coasesor

Índice general

Resumen	v
Introducción	vii
1. Antecedentes del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_n$ $x = 0.00, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.00	1
1.1. Casos de interes sobre el sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$	1
2. Síntesis	7
2.1. Reacción de materiales en estado sólido a presión atmosférica	7
3. Análisis de las técnicas de caracterización	13
3.1. Difracción de rayos-X por el método de polvos	13
3.1.1. Teoría	13
3.1.2. Características del equipo	14
3.2. Montaje de muestras	14
3.3. Microscopia electrónica de barrido (<i>MEB</i>)	15
3.3.1. Mediciones	15
3.3.2. Espectroscopia por dispersión de energía por rayos-X (<i>DEX</i>)	16
3.4. Espectroscopia Raman	17
3.5. Fotoluminiscencia	19
3.6. Resistencia eléctrica	19
3.6.1. Sistema de enfriamiento	21
3.6.2. Equipo de vacío	22
3.7. Mediciones Magnéticas	23
4. Resultados y su discusión	25
4.1. Difracción de rayos-X (DRX) a temperatura ambiente	25
4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	30
4.3. Espectroscopía por dispersión de energía por rayos-X (DER)	33
4.4. Microscopía Raman	34
4.5. Fotoluminiscencia	36
4.6. Resistencia eléctrica en función de la temperatura	39
4.7. Propiedades magnéticas del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ donde $x = 0.07$ y 0.15	44
5. Conclusiones	47
Bibliografía	49

Motivación

Uno de los temas centrales de la física de materia condensada de hoy en día es el entendimiento de los efectos de correlación electrónica en los sólidos. Los rutanatos presentan diversas propiedades físicas dependiendo de la composición química o estructura del cristal exhibiendo un amplio intervalo de propiedades eléctricas, superconductoras y aislantes. Estos materiales son muy utilizados para aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Así entonces, es importante sintetizar estos materiales a escala nanométrica para poder manipular sus propiedades físicas. Con la manipulación adecuada de la sustitución iónica del ión Ca por el ión Sr se pretende dar nuevas aplicaciones tecnológicas a dichos materiales, con el fin de mostrar la importancia que con lleva este tipo de trabajos. Hasta el momento los trabajos reportados en la literatura no presentan la estequiometría que reportamos en este trabajo $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$, donde $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0 ($CSRO$), sintetizados por medio de la ruta cerámica a presión ambiente. Por ejemplo, cuando en nuestro sistema $CSRO$, los iones de Ca son reemplazados por iones de Sr en los rutanatos, las propiedades ópticas, metálicas y magnéticas son significativamente modificadas.

Objetivos

1.— Sintetizar el sistema $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$, donde $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0 , ($CSRO$) por el método de reacción en estado sólido, para obtener productos nanométricos.

2.— Evaluar y optimizar las condiciones experimentales que aseguren la reproducibilidad del método de síntesis para obtener nano-materiales.

3.— Caracterización del sistema $CSRO$ mediante técnicas: Estructurales, Morfológicas, Ópticas, Eléctricas y Magnéticas.

Resumen

En este trabajo se presenta el método de síntesis y la caracterización del sistema $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$ donde $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0 (*CSRO*). Las muestras fueron preparadas por el método de reacción en estado sólido a presión atmosférica entre los 700 y 800 °C en aire, para no tener pérdida en la estequiometría. Una vez sintetizadas las muestras procedimos a caracterizarlas por medio de las siguientes técnicas: Difracción de rayos-X, Microscopia electrónica de barrido, Microscopia Raman, Fotoluminiscencia, mediciones eléctricas y magnéticas. La difracción de rayos-X nos muestra una solución sólida con límite de solubilidad $x = 0.15$. Los resultados obtenidos para el sistema muestran una celda unitaria ortorrómbica de grupo espacial $Pbnm$ (62). Calculamos los parámetros de red $a = 5.519(0)$ Å, $b = 7.664(9)$ Å, y $c = 5.364(0)$ Å y el volumen de las celdas unitarias V de cada uno de los compuestos utilizando los índices de Miller $(4\ 0\ 0)$, $(0\ 4\ 0)$ y $(0\ 0\ 4)$. Los estudios mediante microscopia electrónica de barrido nos revelan que tenemos un tamaño de grano cuasi-esférico que varía entre los 144 a 266 nm estas mediciones fueron realizadas después de un tratamiento térmico a 800 °C tomando una micrografía a 50 Kx. Los estudios de microscopia Raman realizados a temperatura ambiente nos ayudaron a determinar los diferentes modos fonónicos Raman activos de simetría A_g y B_{2g} en el sistema. Las mediciones de fotoluminiscencia realizadas por el grupo por primera vez y no reportadas en la literatura a baja temperatura y a temperatura ambiente nos muestran que las transiciones atómicas de *Ca*, *Sr* y *Ru* no cambian de posición por efectos de temperatura, pero existen pequeños cambios de posición debido a la incorporación de iones de *Sr*. Para las mediciones eléctricas como función de la temperatura, todas las muestras analizadas presentan un comportamiento metálico no lineal. Además, para las muestras del sistema $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$ ($0.07 \leq x \leq 0.15$) logramos disminuir la resistencia eléctrica a una resistencia eléctrica menor que la del compuesto $SrRuO_3$. Finalmente, las mediciones magnéticas indican que tenemos una fase ferromagnética alrededor de 164 K, para las muestras $x = 0.07$ y 0.15 , las cuales no han sido reportadas en la literatura.

Hasta este momento, la literatura solo presenta resultados particulares de los compuestos $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$, y sólo algunos manejan una estequiometría definida para ciertos sistemas como $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ donde $x = 0.0, 0.5$ y 1.0 , es decir $SrRuO_3$, $Ca_{0.5}$, $Ca_{0.5}RuO_3$ y $SrRuO_3$, para $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ donde $0 \leq x < 1$, es decir $CaRuO_3$, $Ca_{0.9}Sr_{0.1}RuO_3$, $Ca_{0.8}Sr_{0.2}RuO_3$, $Ca_{0.7}Sr_{0.3}RuO_3, \dots, SrRuO_3$, para $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ donde $x = 0.0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0 es decir $SrRuO_3$, $Sr_{0.9}Ca_{0.1}RuO_3$, $Sr_{0.75}Ca_{0.25}RuO_3$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}RuO_3$, $Sr_{0.25}Ca_{0.75}RuO_3$ y $CaRuO_3$, para $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ donde $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 es decir $SrRuO_3$, $Sr_{0.9}Ca_{0.1}RuO_3$, $Sr_{0.8}Ca_{0.2}RuO_3$, $Sr_{0.7}Ca_{0.3}RuO_3$ y $Sr_{0.6}Ca_{0.4}RuO_3$, para $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ donde $x = 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0 , es decir $Ca_{0.6}Sr_{0.4}RuO_3$, $Ca_{0.4}Sr_{0.6}RuO_3$, $Ca_{0.2}Sr_{0.8}RuO_3$ y $SrRuO_3$, para $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ donde $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7$ y 1.0 , es decir $CaRuO_3$, $Ca_{0.8}Sr_{0.2}RuO_3$, $Ca_{0.5}Sr_{0.5}RuO_3$, $Ca_{0.3}Sr_{0.7}RuO_3$ y $SrRuO_3$. En la mayor parte de la literatura sólo se encuentran estudios de algunas de sus propiedades eléctricas y magnéticas. Pero en nuestra investigación realizada al sistema (*CSRO*) reportamos resultados de sus propiedades Estructurales, Ópticas, Eléctricas y Magnéticas, no reportados en la literatura. Lo que refleja que nuestro trabajo tenga un mayor aporte científico debido a un amplio estudio del sistema.

Introducción

En los últimos años, varios reportes de muestras de cupra-rutenatos han indicado un nuevo camino para investigar la posible coexistencia de conductividad y ferromagnetismo [1 - 8]. Una razón fundamental para tales estudios es que la superconductividad resulta para un estado cuántico coherente macroscópico. Las muestras de cupra-rutenatos incluyen planos de CuO_2 y RuO_2 en la celda unitaria. Existe alguna evidencia de que las capas del RuO_2 participan en algún tipo de orden magnético de largo alcance [2 - 5]. Se cree ampliamente, pero hasta ahora no existe una evidencia concluyente, que los planos de CuO_2 son la fuente de la superconductividad. Por otro lado, existen excelentes modelos para investigar la relación entre el ferromagnetismo y la superconductividad, el cual incluye planos de RuO_2 y planos que contiene núcleos de tierras raras entre cada plano de CuO_2 .

Nuestros principales resultados es que los planos de RuO_2 realmente ven la fuente de energía involucrada en la fase magnética de transición. Los principales estados electrónicos, cercanos al potencial químico, que involucran la transición de fase magnética son predominantemente el oxígeno en el origen. Para cupra-rutenatos metálicos, los otros planos en la celda unitaria se parecen a los cupratos y aíslan tierras raras y planos alcalinotérreos. Sin embargo, para muestras hidrogenadas, encontramos que ambos planos de CuO_2 y EuO exhiben una respuesta en algunos cuerpos y esta respuesta cambia a través de la transición de fase magnética.

Pero el principal interés de mezclar rutenatos con estructuras cristalinas basadas en perovskitas ha recibido la atención considerable últimamente [9 - 10], ambas por sus propiedades magnéticas interesantes y por su reciente descubrimiento de superconductividad en las capas separadas de los rutenatos Sr_2RuO_4 [11]. Desde hace mucho se creía que un material magnético inhibía la superconductividad [7].

Después del descubrimiento de la superconductividad (SC) en los cupratos cuya fórmula general es $La_{2-x}BaCuCO_4$ [12], que presenta una temperatura crítica superconductor (T_c) a 32 K, una variedad de materiales cerámicos superconductores han sido sinterizados con el propósito de encontrar un compuesto con más alta (T_c). En la mayoría de los cupratos, la celda unitaria contiene planos de CuO_2 en forma alterna con los planos de $Ba - O$ en la dirección del eje c (algunos contienen también cadenas de CuO).

En 1987 se sintetiza el compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ conocido como $YBCO$ con $T_c = 93$ K [13], un año después se obtuvo el material $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10+y}$ el cual mostró una transición superconductor a 110 K [14]. Se observó que al aumentar los planos de CuO_2 en la estructura cristalina, aumentaba la T_c hasta 125 K en el caso del compuesto $TlBa_2Cu_4O_{12-y}$ [15]. En 1991 se creció el sistema a base del mercurio $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, por el método de reacción en estado sólido bajo presión del orden de 50 $Kbar$ [16], que hoy en día presenta la temperatura crítica más alta (164 K), estable en condiciones ambiente.

Uno de los problemas fundamentales de la física de la materia condensada es la coexistencia de la *SC* y el orden magnético ya que estos dos fenómenos están siempre en competencia uno con el otro, la interacción entre ambos es vía electromagnética [17]. En 1956 Ginzburg mencionó que esta interacción suprime la superconductividad y que el estado superconductor no puede coexistir con el orden magnético [18]. En los superconductores convencionales de onda de espín *s* (*s - wave*), los momentos magnéticos locales pueden llegar a romper los espines de los pares de Cooper y por lo tanto suprimir completamente la superconductividad. Este efecto se conoce como rompimiento de pares de Cooper, la *SC* desaparece con 1 % de impureza magnética [18].

El estudio de los superconductores magnéticos se inicio en el año de 1976 con el descubrimiento de los superconductores magnéticos de baja temperatura crítica RRh_4B_4 y RMo_6S_8 [19], y recientemente con el descubrimiento del sistema RNi_2B_2C en donde *R* es un elemento de las tierras raras, los cuales fueron *Tm*, *Er*, *Ho* y *Dy* [20]. En esta familia de sistemas intermetálicos, los iones magnéticos ocupan un sitio cristalográfico específico en la región conductora. El estado superconductor se forma relativamente a altas temperaturas ($T_c \sim 2 - 15$ K), en comparación al estado antiferromagnético (*AFM*) ($T_N < 1$ K), sin embargo ambas temperaturas son muy bajas. La relación entre ambos parámetros es $T_N/T_c \sim 0.1 - 0.5$. La formación de estado ferromagnético (*FM*) lleva finalmente a descubrir la *SC*, aunque existe un estrecho intervalo de temperatura en donde el *AFM* y la *SC* pueden coexistir.

Apesar del conocimiento de ambos estados en los sistemas intermetálicos, hasta la fecha no ha sido evidente el fenómeno de la coexistencia en los superconductores magnéticos de alta temperatura crítica, conocidos como *HTSC*, en donde su estructura cristalina contiene planos de *Cu - O* y iones magnéticos que no afectan el estado superconductor, pero con $T_N \ll T_c$, como en el caso de $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Gd$) $T_c \sim 92$ K con $T_N (R = Gd) = 2.2$ K [21].

Muchos trabajos de investigación se han enfocado a estudiar los rutenatos, cuya formula general es de $Sr_{1+x}Ru_xO_{3x+1}$, por sus interesantes propiedades físicas. Cuando $x = \infty$, se obtiene el compuesto $SrRuO_3$ que muestra un comportamiento *FM* a $T^{Curie} \sim 160$ K [22]. Para $x = 1$, se obtiene el material superconductor Sr_2RuO_4 con $T_c = 0.93$ K [23]. Cuando $x = 2$, se observa que el compuesto $Sr_3Ru_2O_7$ presentan una transición *FM* a 104 K, seguida por una transición adicional a $T \sim 66$ K [24]. Además se reportó que la variación de las propiedades magnéticas en el sistema $Sr_{1-x}Ru_xO_{3x+1}$, se relaciona con diferencia en el número de los planos de *Ru - O*(*x*) en la estructura cristalina [5].

Sin embargo, podemos decir que la síntesis de un material puro es una de las tareas más difíciles que enfrentaban los laboratorios, muestra de esto es un gran número de trabajos publicados no han logrado sintetizar una sola fase. Se reportó la presencia de las impurezas $SrRuO_3$ [25 - 27]. Se reportó que las propiedades físicas, en particular las superconductoras en los sistemas de cupra-rutenatos dependen directamente de las condiciones con las que fueron preparadas las muestras (del procedimiento de síntesis en general y del proceso de oxigenación en particular) [28 - 34].

A partir de las propiedades que presentan los sistemas cerámicos se ha desarrollado el estudio de los mismos en los últimos años y es de interés particular las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas. La técnica de crecimiento utilizada en este trabajo es: la técnica de reacción en Estado Sólido o Ruta Cerámica, debido a que el costo de la sinterización es baja, no se requieren grandes instalaciones, se requiere una cuidadosa preparación de las estequiometrías. Las pastillas obtenidas presentan propiedades conductoras comparables a las obtenidas mediante otros métodos de crecimiento que son costosos y complicados, por ello es muy importante tecnológicamente los crecimientos y caracterizaciones de estos nuevos materiales para nuevas aplicaciones tecnológicas.

La tesis está organizada de la siguiente manera: En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, los estudios realizados hasta el momento, por medio de los diferentes métodos de síntesis reportados. Además, todas las caracterizaciones Estructurales, Ópticas, Eléctricas y Magnéticas. En el Capítulo 2 se describe el método de reacción en estado sólido, método por el cual se obtuvieron las muestras del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, con $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0 . En el Capítulo 3 se presentan cada una de la técnicas de caracterización, Estructurales, Ópticas, Eléctricas y Magnéticas realizadas a cada una de las muestras de nuestro sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$. En el Capítulo 4 se presenta la discusión de los resultados obtenidos por medio de las diferentes técnicas de caracterización realizadas a cada una de las muestras de nuestro sistema. En el Capítulo 5 finalmente presentamos los resultados y conclusiones.

Capítulo 1

Antecedentes del sistema

$Ca_{1-x}Sr_xRuO_n$ $x = 0.00, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.00

En este capítulo se presentan los métodos de síntesis y se describen las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas reportadas en la literatura para el sistema en general $Ca_{1-x}Sr_xRuO_n$, $x = 0.00, 0.07, 0.10, 0.15, 1.00$ y $n = 3$.

1.1. Casos de interes sobre el sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$

A continuación se presentan los compuestos o sistemas estudiados que están encapsulados en el sistema que estudiamos.

En 1991 M. N. Iliev *et al.* [35] estudiaron por espectroscopia Raman el compuesto $SrRuO_3$ cercano a la transición de fase paramagnética a ferromagnética. Este compuesto $SrRuO_3$ cristaliza en la estructura de perovskita ortorrómbica Pnma [36]. Esto tiene un interés importante cuando se tiene un comportamiento metálico, exhibiendo un orden ferromagnético a bajo de $T_c \approx 150$ K, y pueden ser crecidas epitaxialmente sobre diferentes óxidos de sustratos, incluyendo superconductores de alta temperatura [37 - 39]. Las películas delgadas (010) y (001) usadas en este estudio fueron densamente de ≈ 300 Å y fueron crecidas epitaxialmente por deposición de pulsos laser (PLD) sobre sustratos de $SrTiO_3$ y orientación (100), (110) respectivamente, después fueron analizadas mediante la técnica de espectroscopia Raman. Los espectros fueron medidos en la configuración posterior de la dispersión usando una linea laser de iones de Ar^+ de 514.5 nm. Con un objetivo de ampliación de 50X usado para ambos focos del rayo laser en un punto de ~ 5 μm de diámetro sobre la superficie de la muestra, y colectando la dispersión de la luz.

En el 2002 N. Kolev *et al.* [40] estudiaron el espectro Raman del compuesto $CaRuO_3$, así como el método de preparación de la ruta sólida. El cerámico $CaRuO_3$ fue preparado mezclando $CaCO_3$ y RuO_2 , las pastillas prensadas fueron precalentadas a 1000 °C por 24 h, y se sinterizaron a 1200 °C por 72 h bajo una atmósfera de oxígeno. Pequeños cristales del compuesto $CaRuO_3$ fueron crecidos en crisoles de *Pt*, de un flujo libre con una mezcla base de compuestos de $CaRuO_3$ y $CaCl_2$ (proporción 1 : 30), el cual fue calentada a 1260 °C, manteniéndola para la homogeneización por 48 h, enfriándola a una velocidad de 2 °C/ h a 1000 °C y luego se apaga a temperatura ambiente. La mayor parte de los cristales era de forma rectangular y de tamaño típico 0.1 X 0.1 X 0.5 mm³. El contenido de los elementos fue confirmado por la energía

**CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL SISTEMA $CA_{1-x}SR_xRUO_N$ $X = 0.00,$
 $0.07, 0.10, 0.15$ Y 1.00**

1.1. CASOS DE INTERES SOBRE EL SISTEMA $CA_{1-x}SR_xRUO_3$

de dispersión de rayos-x. Para el análisis estructural se utilizó un difractómetro de rayos-x *SIEMENS SMART* de un solo cristal. La orientación de la matriz y los datos fueron colectados a temperatura ambiente usando un monocromador de grafito $M_o - K$ de radiación ($\lambda = 0.71073$ Å). La mayor parte de la difracción de rayos-x de los cristales idénticos muestran seis variantes de orientación de los dominios, idénticos a las manganitas ortorrómbicas [41]. Los parámetros cristalinicos principales obtenidos son los siguientes: grupo espacial $Pnma$ (#62, $a_0 = 5.5216$ Å, $b_0 = 7.6416$ Å), $c_0 = 5.3542$ Å, y $Z = 4$, estos concuerdan con los datos previamente reportados.

En 1992, C. B. Eom *et al.* [36] reportaron el crecimiento epitaxial de películas delgadas de un solo cristal de óxidos metálicos isotrópicos $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Además, los parámetros de red y las propiedades magnéticas pueden variar cambiando sólo la proporción de los iones de Sr por los iones de Ca . Estas películas delgadas epitaxiales, y sus estructuras de múltiples capas con otros materiales óxidos pueden ser usadas para la fabricación de dispositivos superconductores, ferroeléctricos, magneto-ópticos y eléctrico-ópticos. Los materiales óxidos exhiben un amplio intervalo de propiedades eléctricas de superconductividad, metálicas, aislantes. Para aplicaciones de dispositivos, es necesario tener crecimientos epitaxiales de algunos de estos tipos de óxidos en películas delgadas dentro de una sola hetero-estructura. En este trabajo, el tipo de crecimiento y propiedades de alta calidad, isotrópicas, de películas delgadas epitaxiales del sistema $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$, $x = 0.0, 0.5$ y 1.0 son de gran importancia. Dentro de dispositivos superconductores para el uso de circuitos integrados, las películas delgadas de óxidos metálicos son requeridos para superconductores normales, metales, empalmes superconductores y resistores. Estas películas exhiben propiedades físicas que pueden ser utilizadas en algunas de las aplicaciones anteriores. La tabla 1.1 presenta los grupos espaciales, parámetros de red y distorsión de la red del sistema $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$, $x = 0.0, 0.5$ y 1.0 .

Materiales	Grupo Espacial	Parámetros de Red (Å) (Ortorrómbica)	Distorsión de la red
$SrRuO_3$	Pbnm (no. 62)	$a_0 = 5.53$ $b_0 = 5.57$ $c_0 = 7.85$	89.6°
$CaRuO_3$	Pbnm (no. 62)	$a_0 = 5.36$ $b_0 = 5.53$ $c_0 = 7.66$	88.2°
$Sr_{0.5}Ca_{0.5}RuO_3$	Pbnm (no. 62)	$a_0 = 5.48$ $b_0 = 5.52$ $c_0 = 7.77$	88.6°

Tabla 1.1: Grupo espacial, parámetros de red y distorsión de la red.

Crecieron películas delgadas de los compuestos de $SrRuO_3$, $CaRuO_3$ y $Sr_{0.5}Ca_{0.5}RuO_3$ in situ mediante una técnica de pulverización catódica fuera del eje a $90^\circ C$ [42 - 43]. La pulverización catódica consiste de una atmósfera de Ar a 60 mtorr y 40 mtorr de O_2 . La potencia de radio frecuencia (125 W) sobre los compuestos $SrRuO_3$, $CaRuO_3$ y $Sr_{0.5}Ca_{0.5}RuO_3$ los cañones catódicos generan una autopolarización de -140 , -220 , y -200 V respectivamente. La temperatura del bloque del sustrato fue a $680^\circ C$. La textura de las películas delgadas fueron investigadas por difracción de rayos-x con un difractómetro de cuatro vueltas, una fuente CuK_α , y un monocromador de grafito pirolítico y un analizador. Además, la superficie suave es muy importante para la fabricación de dispositivos con estructuras multicapas. Se investigó la superficie morfológica de estas películas por microscopía electrónica de barrido (*MEB*). La superficie de las películas de los compuestos de $SrRuO_3$ y $CaRuO_3$ de 2000 Å muestran algunas características densas con una alta resolución lateral de 100 Å. Las películas delgadas fueron también examinadas con un microscopio de fuerza atómica (*MFA*), las imágenes con *MFA* del compuesto de $SrRuO_3$ con 2000 Å no se observa ningún tipo de dislocamiento. Finalmente se realizaron mediciones de resistividad en estado normal de las películas delgadas como función de la temperatura por el método de transporte de las cuatro puntas. La resistividad a temperatura ambiente (ρ_{300}) ~ 300 $\mu\Omega - cm$, y la dependencia de la temperatura ($d\rho/dT$) muestra un buen comportamiento metálico. La temperatura a la cual ocurre una rotura pronunciada dentro de la curva para el compuesto de

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL SISTEMA $CA_{1-x}SR_xRUO_N$ $X = 0.00, 0.07, 0.10, 0.15$ Y 1.00

1.1. CASOS DE INTERES SOBRE EL SISTEMA $CA_{1-x}SR_xRUO_3$

$SrRuO_3$ concuerda con el reportado por la temperatura de Curie, T_{Curie} (150 K). La resistividad a temperatura ambiente para la película delgada del compuesto $Sr_{0,5}Ca_{0,5}RuO_3$ es comparable a una de estas películas delgadas de los compuestos de $SrRuO_3$ y $CaRuO_3$.

En 1994 M. Shikano *et al.* [44] estudio la transición magnética dependiente de la presión para el compuesto ferromagnético $SrRuO_3$. Las muestras fueron sintetizadas por un método convencional de reacción en estado sólido. Los polvos fueron mezclados dentro de un mortero de ágata con etanol y tratados térmicamente a 1473 K por 10 h en aire. Los polvos reaccionados fueron pulverizados, presionados dentro de un pastillero de 10 mm en diámetro y 2 mm de grosor a una presión de 80 Mpa y sinterizadas a 1473 K por 10 h dentro de un flujo de oxígeno. El tipo de estructura cristalina de la preparación de las muestras fue confirmado por difracción de rayos-x con radiación CuK_α a temperatura ambiente usando un difractómetro horizontal. La estructura cristalina de la muestra fue analizada usando el programa de simulación para estructuras cristalinas Rietveld Analysis Program, RIETAN. Los datos fueron colectados con radiación CuK_α por acumulación de conteos de 1 s a $0,02^\circ$ con intervalos de rango $2\theta = 20-100^\circ$. La resistividad eléctrica de las muestras fueron medidas usando el método de las cuatro puntas C. D. La susceptibilidad magnética C. D. de las muestras se midió en el intervalo de 5 - 350 K por un diseño magnetómetro *Quantum SQUIS* (tipo *MPS2*). La susceptibilidad magnética C. A. de $SrRuO_3$ se midió en el intervalo de 120 - 250 K usando un amplificador Lock-in (*NF Electronic Instruments 5610*) en la frecuencia de 4790 Hz. La presión Hidrostática fue generada con un pistón de celda cilíndrica, y la presión en la celda fue monitoreada de 60 K y temperatura ambiente por una resistencia de alambre de manganeso, y la temperatura de la muestra fue medida por un termopar chromel-constantan.

En 1994 F. Fukunaga *et al.* [45] estudio el magnetismo y la conducción electrónica del sistema magnético itinerante $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ con $x = 0,0,0,1, \dots, 0,9$ y $1,0$ de soluciones sólidas. La mezcla de los compuestos de $SrCO_3$, RuO_2 (99.9%) y $CaCO_3$ (99.99%), fueron pesadas en una composición nominal, presionadas y sinterizadas en aire a $600^\circ C$ por 24 h. Las pastillas fueron remolidas en un mortero de ágata por 1 h, prensadas y sinterizadas nuevamente a $1000^\circ C$ por 12 h. El proceso fue repetido diez veces y se obtuvo una estructura ortorrómbica. Para algunas muestras que fueron sinterizadas, la temperatura depende de la resistividad, todas ellas tienen dependencia de temperatura convexa y las curvas de temperatura-resistividad normalizadas casi coinciden dentro del intervalo de temperatura paramagnética. Para medir la susceptibilidad magnética χ_m se midió dentro de una atmósfera de nitrógeno entre 80 K y 1000 K usando una balanza magnética de tipo torsión. La resistividad eléctrica fue medida con el método de las cuatro puntas. Se colocó un alambre de cobre sobre la parte superior de la muestra de 1 mm x 1 mm x 5 mm con pintura de plata. Se midió también el coeficiente de Seebeck.

En 1997 G. Cao *et al.* [46] estudiaron las propiedades de transporte térmicas y magnéticas de las muestras del sistema $Sr_{1-x}Ca_x RuO_3$ de un solo cristal las cuales fueron crecidas en un flujo libre dentro de crisoles de platino (Pt) calentadas a $1500^\circ C$ usando cantidades fuera de la estequiometría de los compuestos de RuO_2 , $SrRuO_3$ (y / o $CaRuO_3$ para muestras puras o mezclas), y un flujo libre para los compuestos $SrCl_2$ (o $CaCl$). Las muestras fueron mojadas a $1500^\circ C$ por 25 h, enfriadas lentamente a $2^\circ C/h$ hasta $1350^\circ C$, y luego se apaga rápidamente a temperatura ambiente para evitar posible hermanamiento. La relación inicial en proporción Sr:Ru es esencial para lograr la estequiometría deseada. Se utilizó el análisis de energía de dispersión de rayos-x (*EDAX*), Microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos x para determinar la composición y la limpieza de la fase. Todas las muestras presentan la composición ABO_3 y la estructura ortorrómbica $GdFeO_3$ con fases secundarias no detectadas. La morfología de las muestras fue compatible: tienden a formar paralelepípedos rectangulares, con la dimensión más corta en la dirección c [001].

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL SISTEMA $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ $x = 0.00, 0.07, 0.10, 0.15$ Y 1.00

1.1. CASOS DE INTERES SOBRE EL SISTEMA $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$

En 1999 M. Daniel *et al.* [47] estudiaron la resonancia magnética y nuclear de las muestras policristalinas del sistema $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$. Las muestras de los polvos policristalinos del sistema $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$, con 0.0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.0, fueron preparados por Johnson-Matthey apartir de polvo de óxido de rutenio hidratado y los reactivos de carbonato de calcio y carbonato de estroncio. Los polvos adecuadamente pesados fueron molidos a fondo en conjunto, colocados dentro de los crisoles de alúmina y reaccionando en una atmosfera de aire a 1000 °C por 12 h. Las muestras fueron remolidas y tratadas térmicamente a 1100 °C, seguida de una segunda remolida y tratada térmicamente a 1150 °C. Los dos tratamientos térmicos también se llevaron a cabo dentro de una atmósfera de aire por 12 h. Las muestras en polvo fueron caracterizadas usando difracción de rayos x (DRX), con un difractómetro Phillips Norelco y una radiación $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Además, las mediciones magnéticas fueron realizadas en un magnetómetro de diseño cuántico *SQUID* para temperaturas de $5 \text{ K} \leq T \leq 315 \text{ K}$ y campos magnéticos de $0 \leq B \leq 50 \text{ kG}$.

En el 2004 R. Mathieu *et al.* [48] reportaron la ampliación de las anomalías del efecto Hall en $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$. Las películas delgadas (500 Å) de $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4) fueron crecidas epitaxialmente sobre las superficies (001) de sustratos $SrTiO_3$ de alta calidad de un solo cristal [49] por deposición de pulsos laser (PLD). La mayor parte de un solo cristal $SrRuO_3$ y $CaRuO_3$ se realizaron por un método de flujo por comparación. La calidad de las películas y la pureza de los cristales fue confirmada por difracción de rayos-x. Ambos cristales tienen una estructura ortorrómbica; $SrRuO_3$ tiene una ortorombicidad ($c/a = 1.003, c/b = 0.996$), mientras que es más grande para $CaRuO_3$ ($c/a = 1.01, c/b = 0.980$). Se realizaron mediciones magnéticas y de transporte sobre las películas delgadas de $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ y los cristales de *SRO* y *CRO*. Los datos de magnetización fueron grabados sobre un magnetómetro *MPMS5S SQUID* mediante un campo magnético aplicado normal al plano de las películas. También se midió la resistividad Hall ρ_H con un sistema *PPMS600* junto con las resistividades longitudinales $\rho_{xx} = \rho$ como función de H y T (de 2 - 200 K). Todas las muestras investigadas son metálicas. La sustitución de *Sr* por *Ca* en el sistema $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ debilita la interacción ferromagnética, y T_c se reduce enormemente.

En el 2005 M. Takizawa *et al.* [50] reportaron la manifestación de los efectos de correlación en los espectros de fotoemisión del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$. Las películas epitaxiales del sistema *CSRO* se crecieron sobre sustratos de un solo cristal de $SrTiO_3$ dopado por *Nb* por el método de *PLD*. Los sustratos fueron recocidos a 1050 °C bajo una presión de oxígeno de $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr para obtener una superficie delgada de TiO_2 atómicamente terminada [51]. Las películas delgadas *CSRO* fueron depositadas sobre los sustratos a 900 °C a una presión de oxígeno de ~ 0.1 Torr. La superficie morfológica de las películas medidas fue verificada por microscopía de fuerza atómica (MFA) *ex situ*, mostrando pasos atómicamente planos y estructuras de terrazas. El crecimiento coherente sobre el sustrato se confirmó por difracción de rayos x. Las películas delgadas de *CSRO* fabricadas muestran una resistencia metálica y los valores de sus T_c fueron casi los mismos que las muestras en bulto [52]. Todas las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron a ultra alto vacío $\sim 10^{10}$ Torr a temperatura ambiente usando un analizador de energía de electrones Scienta SES-100. La energía total de resolución fue cerca de 150 meV en la energía del fotón de 400 eV, cerca de 200 meV en la de 600 eV, y cerca de 500 meV en la de 900 eV.

En el 2007 Ravi Shankar Singh y Kalobaran Maiti [53] reportaron la manifestación de los efectos de selección y covalencia *A-O* en los espectros de nivel básico de elementos de sitios *A* en la estructura *ABO*₃ de $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$. La alta calidad de las muestras del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7$ y 1.0) se prepararon en forma policristalina por el método de reacción en estado sólido usando ingredientes de ultra alta pureza. En cada caso, el gran tamaño de grano fue obtenido por la larga sinterización en la temperatura final de la preparación de 1250 °C por cerca de tres días [54 - 55]. Todas las muestras fueron caracterizadas por patrones de difracción de rayos x (DRX) y mediciones magnéticas. Las mediciones de susceptibilidad

**CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL SISTEMA $CA_{1-X}SR_XRUO_N$ $X = 0.00,$
 $0.07, 0.10, 0.15$ Y 1.00**

1.1. CASOS DE INTERES SOBRE EL SISTEMA $CA_{1-X}SR_XRUO_3$

magnética [54] exhiben un comportamiento de transición ferromagnética en $SrRuO_3$ a 165 K, el cual corresponde a lo más alto de la temperatura de Curie reportada hasta el momento. Las mediciones de susceptibilidad en $CaRuO_3$ no exhiben la característica de orden de largo alcance a bajas temperaturas y es consistente con los resultados reportados en cada muestra cristalina. Las mediciones de fotoemisión se realizaron en *in situ* (4×10^{-11} torr) usando un analizador *SES2002* Scienta. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando fotones $Mg K\alpha$ y $Al K\alpha$ de una doble fuente de rayos x y fotones de $Al K\alpha$ de una fuente monocromática de rayos x.

Capítulo 2

Síntesis

En este capítulo se describe en detalle el método de síntesis que se utilizó para la preparación de las muestras, síntesis de ruta sólida. Así mismo se detalla la descripción del procedimiento experimental de nuestro sistema $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$ con $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0 .

2.1. Reacción de materiales en estado sólido a presión atmosférica

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del sistema $(Ca_{1-x}Sr_x)RuO_3$ con $x = 0.0, 0.07, 0.15$ y 1.0 , por el método de reacción en estado sólido a presión atmosférica fueron los siguientes: RuO_2 anhídrido (99.9% STREM), $SrCO_3$ (99.5% CERAC) y $CaCO_3$ (99.99% BAKER). Este método es el más usado en la preparación de los sólidos policristalinos. A continuación se descubrirá con detalle la forma con la cual se llevo a cabo la síntesis mediante esta técnica:

Primer paso, se deshidrataron los carbonatos de estroncio ($SrCO_3$) y de calcio ($CaCO_3$) a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 a 20 *min* en una mufla (Thermolyne $\pm 4^\circ\text{C}$), eliminando agua coordinada a los carbonatos por enlaces secundarios. En una balanza analítica, (Denver Instrument Company $\pm 0.0003\text{g}$) se pesaron estequiométricamente los reactivos para la preparación de 1 o 2 g del producto, como se muestra en la figura (2.1).



Figura 2.1: Balansa Analítica (Denver Instrument Company $\pm 0.0003g$)

Segundo paso, para reducir el tamaño de partícula y aumentar el área de contacto entre los sólidos policristalinos reactivos se mezclaron los reactivos en un mortero de ágata, debido a que su superficie no es porosa, como se muestra en la figura (2.2).

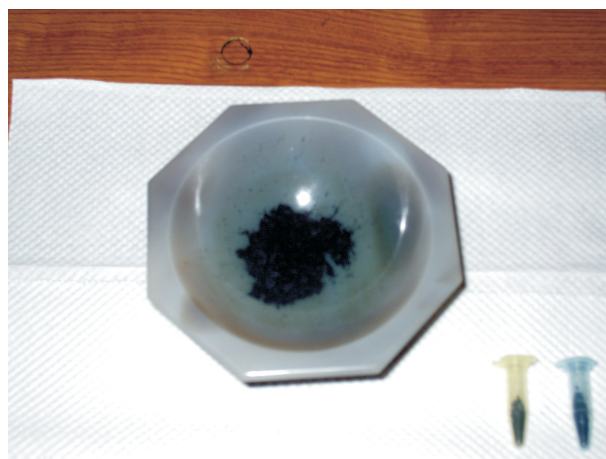


Figura 2.2: Mortero de ágata para mezclar los reactivos

Cabe mencionar que al realizar la mezcla de los reactivos en atmósfera de aire pueden ocurrir varios fenómenos que no se pueden controlar, como el atrapar las moléculas de agua debido a la humedad en el laboratorio que varía entre 10-55%. La meta final de esta etapa es incrementar la velocidad de reacción, la cual depende de la forma en que se encuentre el área superficial de los sólidos policristalinos reactivos: polvo fino, polvo grueso monocristal, puesto que el área total entre los granos se incrementa conforme disminuye el tamaño de los cristales. En general los

reactivos no reaccionan a temperatura ambiente, cuando están en contacto a altas temperaturas, los iones tienen suficiente energía térmica para saltar de sus sitios normales de red y difundirse a través de las paredes de los cristales. Por lo tanto se colocó la mezcla de los reactivos en crisoles de alta alúmina, sobre unos soportes de monocristales de MgO para hacerla reaccionar a altas temperaturas (700 - 800 °C) en una mufla (Thermolyne $\pm 4^\circ C$), como se muestra en la figura (2.3).



Figura 2.3: Mufla (Thermolyne $\pm 4^\circ C$)

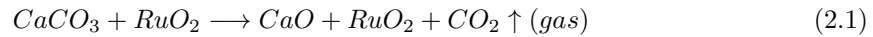
Después del calentamiento apropiado, los cristales que están en contacto, reaccionan para formar una capa del producto en la interfase. La primera etapa de la reacción consiste en la formación de un núcleo del producto. La nucleación es fácil si hay una similitud estructural entre el producto y uno o ambos reactantes porque eso reduce la cantidad de reorganización estructural necesaria para que la nucleación ocurra. El mecanismo de reacción entre los reactantes involucra una inter-difusión de los iones participantes a través de la capa del producto formado, seguido de una reacción entre dos interfases reactante-producto, este mecanismo se conoce como mecanismo de *Wagner*.

Tercer paso, después de cada tratamiento térmico se molió la mezcla en el mortero de ágata y se sacó su patrón de *DRX* para observar el avance de cada etapa de reacción. Después de varios ciclos de tratamiento térmico en atmósfera de aire y moliendas de los policristales, se obtiene la fase de interés. Para algunas composiciones se detectó la presencia de algunas impurezas como el RuO_2 , el cuál es un reactivo que no reaccionó y esto es debido a la baja T y tiempo de reacción, mostrando que la cinética de reacción es lenta y debido a eso se incrementa el tratamiento térmico.

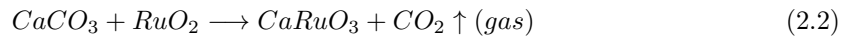
Cuarto paso, para eliminarla la impureza o minimizar su cantidad; se calentaron las muestras en forma de polvo a 700 - 800 °C por 48 h. Para incrementar el área de contacto, se comprimieron los materiales resultantes en pastilla de polvo aproximadamente a $1/4 \text{ Ton/cm}^{-2}$, utilizando un dado y una prensa hidráulica (Osyma) como se muestra en la Fig.(2.4) obteniendo pastillas con un grosor que variaba de 0.5 a 1 mm y de diámetro 1.5 cm. Se colocaron las pastillas en unas placas de MgO para evitar su contaminación y se introdujeron en una mufla (Thermolyne $\pm 10^\circ C$) con circulación de oxígeno, para mantener el flujo del gas constante durante la reacción. Se calentaron las pastillas a una temperatura de 800 °C en un flujo de oxígeno con una rampa de $50^\circ C/min^{-1}$ y se enfriaron lentamente con $30^\circ C/min^{-1}$ con el fin de estudiar su comportamiento eléctrico, ya que la conexión entre los cristales ayuda a medir el flujo de electrones entre ellos.

Finalmente, una vez obtenida la fase de interés se procede a realizar todas las caracterizaciones necesarias como: estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas. Las reacciones químicas que llevaron a la formación del sistema *CSRO* son las siguientes

Reacción en estado sólido por etapas para el compuesto *CaRuO₃*

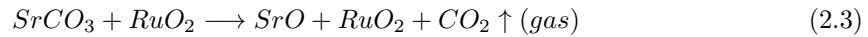


Reacción en estado sólido en una etapa para el *CaRuO₃*

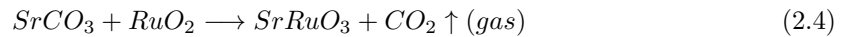


Esta reacción es para uno de los casos en los extremos de la estequiometría ($x = 0.0$), para el caso del *SrRuO₃* cuando ($x = 1.0$) es de manera similar.

Reacción en estado sólido por etapas para el compuesto *SrRuO₃*



Reacción en estado sólido en una etapa para el *SrRuO₃*



Ahora escribiremos la reacción química para una de las estequiometrías intermedias ($x = 0.07$)



Cabe mencionar que para obtener el sistema *CaSrRuO₃* en lugar del sistema que obtuvimos *CaSrRuO₄*, debemos darle tratamientos térmicos hasta obtener la estructura deseada en este caso *Ca_{0,93}Sr_{0,07}RuO₃*.

Cálculos estequimétricos para la muestra *Ca_{0,93}Sr_{0,07}RuO₃*:

1.- Calcular el peso molecular (PM) para cada uno de los compuestos mediante la reacción
 $0.93 \text{ PM } CaCO_3 + 0.07 \text{ PM } SrCO_3 + \text{ PM } RuO_2 = \text{PMT}$

2.- Para el compuesto carbonato de Calcio *CaCO₃* tenemos su peso molecular (PM): *CaCO₃*
 $= 100.08$

3.- Para el compuesto carbonato de Calcio *SrCO₃* tenemos su peso molecular (PM): *SrCO₃*
 $= 147.62$

4.- Para el compuesto óxido de Rutenio *RuO₂* tenemos su peso molecular (PM): *RuO₂* = 133.05

5.- Finalmente obtenemos la estequiometría para la muestra *Ca_{0,93}Sr_{0,07}RuO₃*:

$$0.93(100.08) + 0.07(147.62) + 133.05 = 93.07 + 10.30 + 133.05 = 236.42 \text{PMT}. \quad (2.6)$$

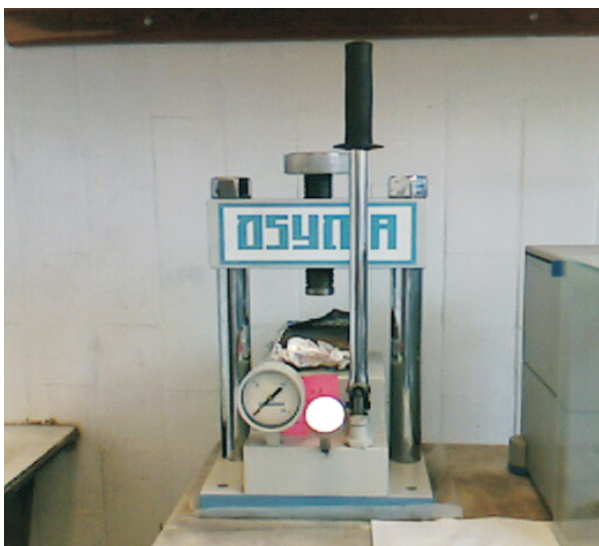


Figura 2.4: Prensa hidráulica Osyma

Capítulo 3

Análisis de las técnicas de caracterización

Para caracterizar el material obtenido por la ruta sólida, se utilizaron las siguientes técnicas. Por difracción de rayos-x (*DRX*) observamos si el producto de la síntesis es cristalino o amorfo, si existe una mezcla de fases, el tipo de estructura y también se observa el tamaño de partícula. Por microscopía electrónica de barrido *MEB* se observa la morfología del sistema, así como su composición atómica por *EDS*. Mediante la Espectroscopia Raman (*MR*) podemos obtener en pocos segundos información química y estructural de nuestro material. La fotoluminiscencia (*FL*) es una técnica que se basa en la interacción de la radiación con la materia y nos proporciona información de transiciones electrónicas radiativas sobre superficie de las pastillas del sistema. La técnica de las cuatro puntas nos permite determinar la Resistencia *Vs* Temperatura en materiales ceramicos superconductores. Finalmente, las mediciones magnéticas nos permiten medir el momento magnético *Vs* Temperatura, con el objetivo de determinar la temperatura crítica T_c de la muestra.

3.1. Difracción de rayos-X por el método de polvos

3.1.1. Teoría

La estructura de un material cristalino se puede analizar usando difracción de rayos-X. Cuando un haz de rayos-X de una longitud de onda específica, del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos-X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos. Sin embargo, los rayos-X que llegan a ciertos planos cristalográficos forman ángulos específicos y con ellos se refuerzan, en vez de aniquilarse, a este fenómeno se le llama difracción.

La difracción de rayos-X tiene una gran aplicación en el campo de los materiales sólidos, debido a que es posible identificar las fases cristalinas con base en la identificación de picos que satisfacen la ley de Bragg. De esta manera la mayoría de los cerámicos pueden ser caracterizados mediante esta técnica, ya que cada compuesto tiene una estructura cristalográfica propia, la cual produce un patrón de difracción propio. La relación básica para la ley de Bragg es la siguiente:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}, (n = 1, 2, 3\dots) \quad (3.1)$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que forma el haz incidente y el haz difractado, λ es la longitud de onda de los rayos-X, n es un número entero y d_{hkl} es la distancia interplanar que produce un esfuerzo constructivo del haz, como se muestra en la figura (3.1). La reflexión de Bragg se puede producir únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ [56].

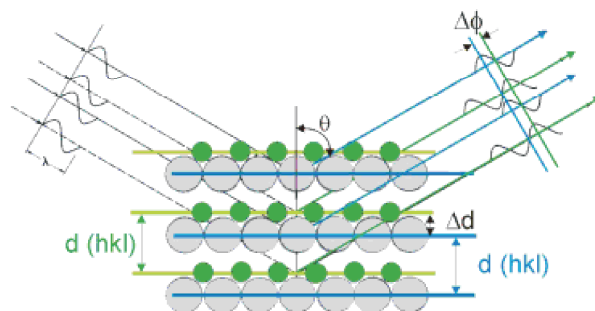


Figura 3.1: Reflexión de rayos-X de Bragg

Para nuestras mediciones utilizamos un difractómetro de rayos-X de polvo que utiliza una radiación monocromática y una muestra pulverizada constituida idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Se extiende la muestra sobre un porta muestras de vidrio y gira según la trayectoria del haz de rayos-X durante la exposición. Al mismo tiempo gira el detector a su alrededor para captar las señales de los haces difractados con el fin de asegurar la orientación al azar de las pequeñas partículas con respecto al haz incidente. La mayor aplicación del método de polvos es la identificación de fases cristalinas, ya que cada fase tiene su propio diagrama de polvo característico diferente de cualquier otra. Para identificar las fases presentes en el material se comparan los espaciados calculados así como sus intensidades con los recogidos en fichas preparadas por el *Joint Committee on Diffraction Standards (JCPDS)*.

3.1.2. Características del equipo

El equipo de difracción de rayos-x utilizado fue un difractómetro marca *SIEMENS D-5000*, el cual utiliza una radiación monocromática K_{α} de cobre ($\lambda_{Cu_{K\alpha I}} = 1.54 \text{ \AA}$), equipado con una computadora (*DELL*). Los datos fueron adquiridos y analizados empleando el software *Diffraction Plus Versión 2000*.

Se calcularon los parámetros de red de los diferentes compuestos estudiados, utilizando los datos obtenidos a partir de los difractogramas bajo las siguientes condiciones de barrido: El intervalo entre 6° y 70° , se barrió en pasos de 0.017° utilizando 158.8 s , por paso con voltaje $V = 30 \text{ KV}$ y corriente $I = 20 \text{ mA}$. Se calcularon los parámetros de la celda ortorrómbica a , b y c en base de las reflexiones (400), (040) y (004) que se encuentran en el intervalo $45-68^{\circ}$ y calculamos el volumen (V) de cada uno de los compuesto.

3.2. Montaje de muestras

Los policristales son molidos finalmente. Se colocan con una espátula en el portamuestras de vidrio o aluminio, donde en el centro existe un pequeño orificio. Una vez que los policristales se dispersan al alzar se presiona con otro vidrio plano, para que los policristales no se caigan del

portamuestra. Para el caso cuando se tuvieron pastillas, éstas se colocan en un portamuestra de aluminio o vidrio, donde existen 2 barras rectangulares de aluminio o vidrio, que denotan la altura en que la pieza (pastilla) debe estar para que ocurra la difracción y sobre un pedazo de plastilina y se coloca la pastilla, la cual se presiona con otro vidrio plano para que la pastilla quede al nivel de las barras y se lleve a cabo la difracción.

3.3. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La técnica de microscopia electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), se emplea para observar las cualidades morfológicas de las muestras que analiza, su funcionamiento es comparable a un microscopio óptico, es decir es capaz de amplificar la imagen que se está analizando; sin embargo la cantidad de veces que se puede amplificar una imagen es mucho mayor, esto se debe al funcionamiento del microscopio ya que no emplea fotones como los microscopios tradicionales y en su lugar usa un cañón de electrones. Esta clase de microscopios son capaces de generar imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra que analiza, estas imágenes además cuentan con la característica de presentar una apariencia en tres dimensiones, lo que permite establecer juicios alrededor de la superficie que presenta la muestra que se ha analizado.

En la Fig. 3.2 se observa un esquema básico con sus componentes principales de un microscopio electrónico de barrido tradicional. Un sistema de este tipo tiene un principio de operación que se basa en realizar un barrido en un área determinada de la muestra que se analiza. La muestra es alcanzada por un haz de electrones proveniente desde un cañón de electrones situado en la parte alta de la columna del microscopio, este haz electrónico es concentrado por medio de un sistema de lentes, y además puede ser dirigido en la dirección que se desea gracias al efecto de las bobinas de deflexión (obsérvese la figura). En el momento en el que los electrones del cañón impactan a la muestra, ocurren en ella una variedad de efectos cuánticos y se genera el desprendimiento de algunos electrones provenientes de la superficie de la muestra (los electrones del cañón pueden penetrar la muestra a diferentes profundidades, esto depende del material que se analiza) los cuales son colectados y llevados hasta un detector situado en un lugar cercano a la muestra, a esta clase de electrones se les conoce con el nombre de electrones secundarios.

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

- Montaje de la muestra. Utilizamos una cinta doble adhesión, donde se coloca en un portamuestras de aluminio circular. Si se les realizó una capa delgada de Au metálico con un evaporador por 3 min; con el objetivo de tener una superficie conductora.
- Observar y fotografiar zonas de la muestra, desde 10 aumentos hasta 80,000.
- Análisis cualitativo y cuantitativo de regiones homogéneas con tamaño del orden de micras de la muestra en forma de pastilla.
- Medir el tamaño de grano de la muestra.

3.3.1. Mediciones

Antes de realizar las mediciones, la muestra debe estar seca y además debe ser conductora de la corriente para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada, por lo que para hacer a la

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

muestra conductora en forma de pastilla se recubre de una capa de grafito. En la caracterización topográfica y análisis DEX se utilizó un microscopio de barrido Cambrige Leica modelo Stereoscan 440.

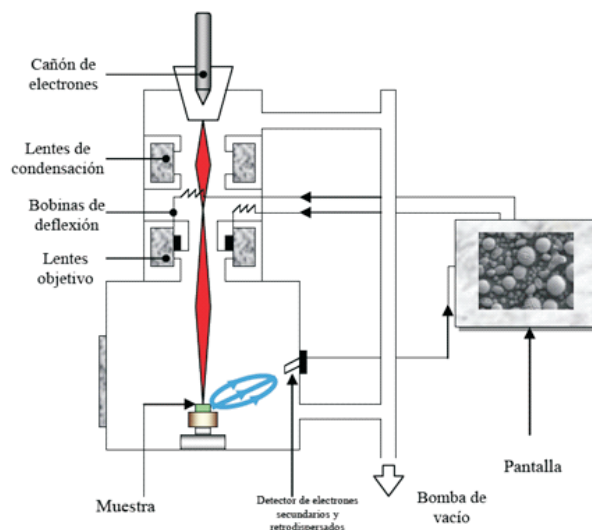


Figura 3.2: Representación general del Microscopio Electrónico de barrido.

En microscopía electrónica se trabaja siempre en el vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), que viajan con una trayectoria determinada desde la fuente hasta la superficie de la muestra, es necesario que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los 10^{-7} y los 10^{-10} bar. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y de la muestra hay tres que son realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y las señales de rayos-x.

La señal de electrones secundarios, que resulta de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), proporciona una imagen de la morfología superficial. La señal de retrodispersados nos da una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, la intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada de haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor densidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. De la señal de rayos-X se obtienen espectros de dispersión de energías relacionada a la composición química de los elementos en la muestra, que se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvolts (KeV), y el eje vertical presenta el número de cuentas o intensidad. Dicho histograma se presenta en la figura 3.3 para la muestra $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$.

3.3.2. Espectroscopia por dispersión de energía por rayos-X (DEX)

. La espectroscopia de rayos-X por dispersión en energía (DEX) es un método de análisis químico que permite realizar un microanálisis elemental cuantitativo puntual o en general de las

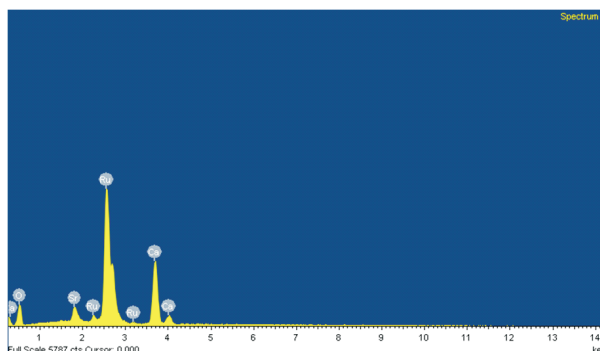


Figura 3.3: Composición química de la muestra $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$

muestras mediante un software llamado *ISIS*. Esta técnica se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones producen transiciones energéticas en los átomos, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de rayos- X que son característicos de cada tipo de átomo.

3.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Puede determinar la composición de una muestra y también es sensible a la estructura cristalina o amorfa de los sólidos.

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión Raman, que es uno de los muchos fenómenos de dispersión de la luz y tiene su origen en el principio de la intensidad de un haz luminoso que decrece cuando éste pasa a través de un medio no absorbente. La dispersión Raman se basa entonces, en la dispersión de la luz debido a la interacción de fotones con vibraciones de red cristalina o también llamados fonones. En un experimento Raman típico, se utiliza como fuente de excitación un láser que emite en una sola línea para producir la dispersión Raman; la luz dispersada es analizada por un espectrómetro y un detector con una alta sensibilidad cercana al nivel de un solo fotón. La luz dispersada inelásticamente contiene información de los estados vibracionales de la muestra bajo estudio, los cuales se manifiestan por corrimientos de frecuencia de la luz incidente. Físicamente lo que sucede es que los fonones se acoplan a los fotones a través de una polarización inducida en el cristal por los intensos campos eléctricos del haz luminoso utilizado para la excitación.

El momento dipolar inducido es una función de la frecuencia de la radiación electromagnética incidente y la vibracional de la molécula causará dispersión ya sea de la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh) o bien emitirá fotones con una frecuencia corrida por una cantidad igual a la frecuencia vibracional de la red (dispersión Raman Stokes y anti-Stokes). La dispersión Stokes (el efecto Raman normal) se produce cuando se extrae energía del haz de luz utilizado y esta pone a vibrar el cristal, mientras que la dispersión anti-Stokes surge de la aniquilación de las vibraciones existentes en el material inducidas térmicamente. Los modos vibracionales dependen de los enlaces atómicos del sólido; por lo tanto un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido [57].

La espectroscopia Raman es una valiosa técnica de caracterización de materiales que posee las

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

siguientes ventajas sobre otras técnicas de caracterización convencionales:

1.- El análisis se realiza directamente sobre el material a evaluar sin necesidad de realizar en este ningún tipo de preparación especial y por lo cual no conlleva a la alteración de la superficie ni intervención de la muestra.

2.- Es una técnica de caracterización no destructiva. Actualmente es muy utilizada en la evaluación de obras de arte y de material pictórico.

3.- En combinación con técnicas de microscopía permite caracterizar a escala micrométrica diferentes fases (de tamaño de micrómetros) en un material.

4.- Puesto que no requiere de atmosferas especiales o vacío, permite realizar caracterizaciones de materiales *insitu*, lo cual permite obtener información sobre reacciones, transformaciones y cambios en los materiales que están sucediendo en tiempo real.

5.- Puesto que el efecto Raman es poco sensible a las moléculas de agua es posible caracterizar muestras altamente hidratadas, ya que con otras técnicas las bandas de absorción del agua o del *OH* apantallarían las señales de bandas importantes propias de la muestra.

6.- Permite caracterizar casi todo tipo de materiales sólidos, líquidos y gaseosos, utilizando las celdas y dispositivos adecuados.

7.- La espectroscopia Raman y micro Raman son de uso frecuente en diferentes áreas del saber, como medicina, biología, ciencia de materiales y el análisis de obras de arte.

Las caracterizaciones de Microscopía Raman se realizaron mediante un equipo de Micro Raman con las siguientes especificaciones técnicas:

- ★ Espectrómetro Raman Marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR.
- ★ Distancia Focal de 800 *mm*.
- ★ Láser spot size: de 1 a 300 μm .
- ★ Detector CCD con resolución de 1024x256 pixeles.
- ★ Rango espectral optimizado de 400 - 1100 *nm*.
- ★ Rejillas de difracción de 1800 y 600 líneas/mm.
- ★ Resolución espectral 0.3 cm^{-1} a 680 *nm* con 1800 líneas/mm.
- ★ Resolución especial de un micrómetro lateral y dos micrómetros axial con excitación de 680 *nm*.
- ★ Microscopio con focal Nikon modelo *BX41* con objetivos de plano acromático de 10X, 50X y 100X.
- ★ Cámara de video a color para visión de la muestra.
- ★ Láser He/Ne de 633 *nm* de 17 *mW*.
- ★ Láser de diodo de 785 *nm* de 80 *mW*.
- ★ Software Labspec bajo Windows para operación del equipo, adquisición y tratamiento de datos.

A continuación presentamos la imagen del sistema de Micro Raman con todos los accesorios antes mencionados (3.4).

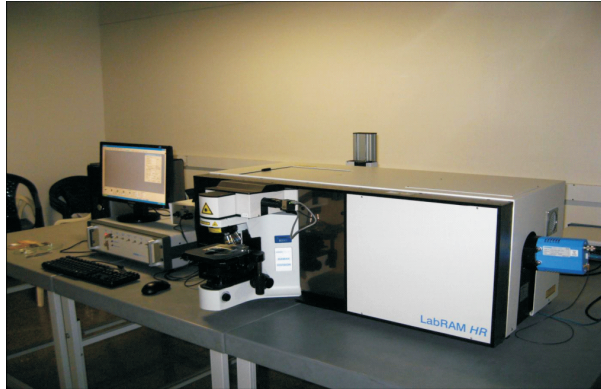


Figura 3.4: Espectrómetro Raman Marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR.

3.5. Fotoluminiscencia

La Fotoluminiscencia (*FL*) es una de las técnicas espectroscópicas más empleadas en la caracterización óptica de materiales. El principio fundamental en que se basa esta técnica es la interacción de la radiación con la materia y nos proporciona información de transiciones electrónicas radiativas tanto de la superficie como del volumen de la sustancia. Entre sus ventajas está la de ser una técnica no destructiva; siempre que se tenga cuidado de usar la potencia adecuada de la fuente de excitación del material, ya que se puede afectar las propiedades físicas de este [58].

Cuando una radiación en el rango visible hasta rayos-X es utilizada para excitar un medio material y este a su vez emite fotones característicos de las transiciones entre niveles de energía de los electrones; se tiene una combinación de estos dos efectos a la cual se le llama Fotoluminiscencia (FL) o Espectroscopia de Fotoluminiscencia y a la luz emitida Luminiscencia. La espectroscopia de Fotoluminiscencia es usada principalmente como un diagnóstico y desarrollo de investigaciones en dispositivos electroluminiscentes tales como diodos luminiscentes y láseres [59].

Los espectros Fotoluminiscentes pueden ser recordados mediante un arreglo experimental tal como se muestra en la Fig.3.5. La muestra es montada dentro de un criostato con un sistema Displex variando la temperatura entre 6.7 - 300 K, las muestras fueron excitadas por la línea de iones de Ar^+ de un láser de 476.5 nm (*SpectraPhysics*) de energía mayor que E_g . Como se utiliza un criostato de helio líquido, las temperaturas de la muestra de 7 K hacia arriba son fácilmente obtenidas. La luminiscencia es emitida a bajas frecuencias y en todas direcciones. Una porción es colectada por medio de unas lentes y enfocada sobre la rejilla de entrada de un monocromador. El espectro es analizado a través de un monocromador automatizado *HORIBA JOBIN Y VON IHR320*, un detector *CCD*, después pasa por un amplificador *Lock-in* y finalmente se procesa la señal en la computadora para obtener la gráfica de experimento.

3.6. Resistencia eléctrica

La técnica de las cuatro puntas ha sido una de las herramientas fundamentales para las mediciones de Resistencia V s Temperatura en materiales superconductores. La técnica de las cuatro puntas ha sido implementada en diferentes sistemas criogénicos, llegando a hacer la técnica de caracterización más popular reportada en la literatura para determinar la temperatura crítica T_c y los diferentes tipos de transiciones en los superconductores [60].

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
3.6. RESISTENCIA ELÉCTRICA

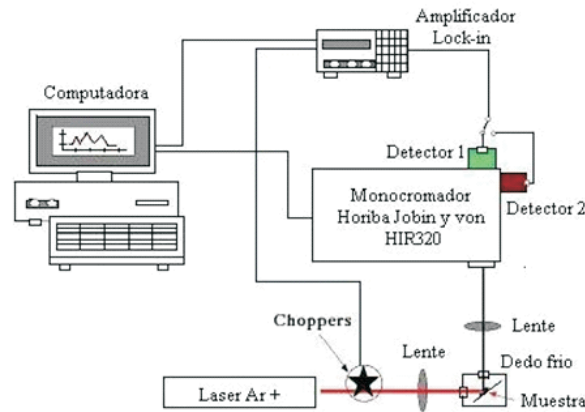


Figura 3.5: Arreglo experimental de la Fotoluminiscencia espectral del sistema (*CSRO*).

Recordemos que la técnica de las cuatro puntas consiste de cuatro alambres, dos para excitar a la muestra de prueba y los dos restantes para medir la señal de respuesta generada por la muestra. En el circuito primario independiente, se tiene una fuente programable de corriente que aplica una corriente constante I (a través de dos de los alambres) hacia la muestra. La fuente es de la marca keithley, modelo 220 y en el rango de 10 mA tiene una exactitud de 0.05% . Para aumentar la precisión en el cálculo de la resistencia, la corriente I aplicada es continuamente verificada mediante un picoamperímetro digital de marca keithley, modelo 485, el cual, en el rango de 2 mA tiene una resolución de 100 nA y una exactitud de 0.1% , lográndose observar en cada experimento de medición variaciones respecto al valor programado en la fuente de corriente de tan sólo un 0.023% , como se muestra en la figura 3.6.

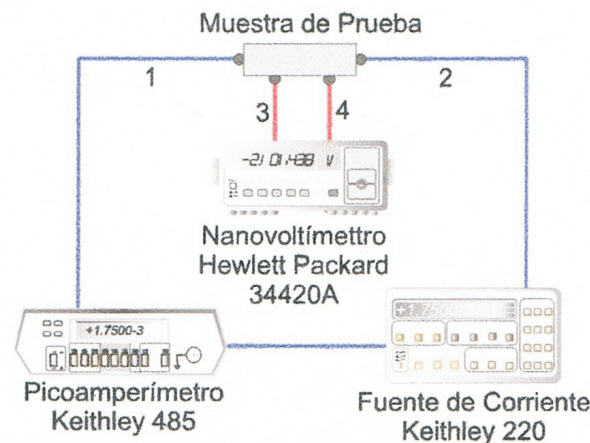


Figura 3.6: Esquema del instrumental y su conexión a la muestra utilizando la técnica de las cuatro puntas. Se hace pasar una corriente I por la muestra (puntas 1 y 2) y se monitorea ésta con un picoamperímetro. El voltaje generado medido con un nanovoltímetro (puntas 3 y 4).

En el circuito secundario independiente, se mide el voltaje (diferencia de potencial) de respuesta

de la muestra de prueba. Este voltaje es registrado mediante un nanovoltímetro digital marca Hewlett-Packard, modelo 34420A de $7^{1/2}$ dígitos de resolución, con el cual es posible detectar niveles tan bajos como $0.1nV$ (sensibilidad) con una exactitud de 10.0025 %. La figura 3.7 muestra un esquema del instrumental y su conexión a la muestra de prueba.

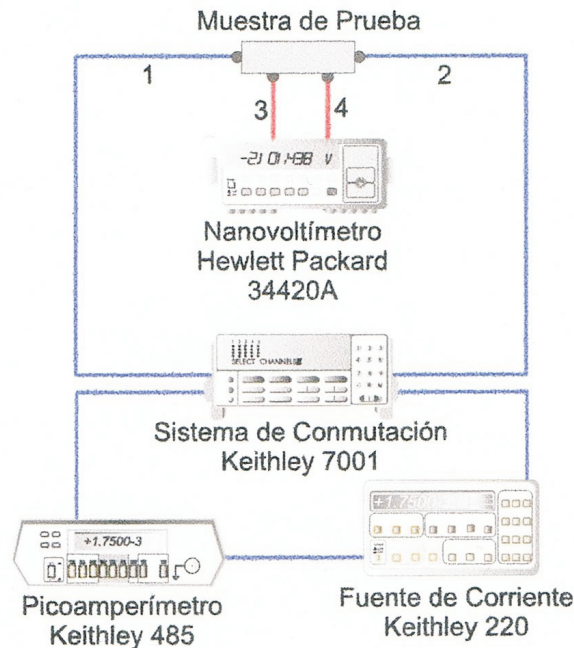


Figura 3.7: Sistema de conmutación conectado al instrumental para invertir la polaridad de la corriente que se requiere en el Método de Conmutación.

Para medir resistencias volumétricas, únicamente se seleccionan las configuraciones de mandar corriente por la cara de los dos lados opuestos, y medir el voltaje sobre la misma cara del material; esta última longitudinal a la corriente aplicada. La figura 3.8 muestra un esquema de la conexión de la muestra de prueba utilizando la técnica de las cuatro puntas.

3.6.1. Sistema de enfriamiento

Para realizar las mediciones de resistencia a bajas temperaturas, se utiliza un refrigerador de ciclo cerrado. El sistema consiste de un dilatador (*expander*) marca APD modelo CSW-204SL-6.5, con una cámara térmica de enfriamiento donde se coloca la muestra de prueba a medir. El dilatador es conectado a un compresor de Helio marca APD, modelo Displex DE-204SLA. La refrigeración se produce con la descompresión del gas de helio que se expandió dentro del dilatador Displex. El refrigerador de ciclo cerrado es utilizado para bajar temperaturas de manera continua desde temperatura ambiente hasta 6.5 K. Un controlador digital marca Lakeshore modelo 330 es utilizado para medir la temperatura mediante un sensor de diodo de silicio DT-470-SD conectado cerca de la muestra, obteniéndose lecturas con una precisión 0.1 K en el intervalo de 100-297 y de 0.01 K en el intervalo de 6.5-100 K [61].

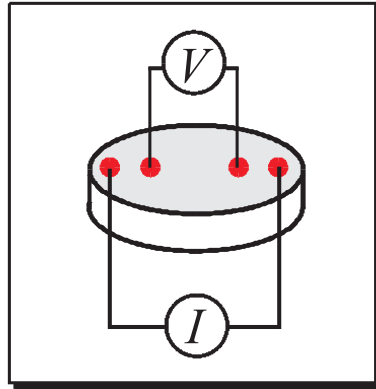


Figura 3.8: Muestra conectada utilizando la técnica de las cuatro puntas manteniendo la conexión en línea recta para todos los experimentos.

3.6.2. Equipo de vacío

Previo al enfriamiento, se realiza un vacío en la cámara térmica del dilatador. El vacío se hace para evitar el congelamiento de agua del aire (condensación) en el interior de la cámara. Para esto, utilizamos sistema de vacío compuesto de una bomba mecánica marca Alcatel conectada en serie con una bomba de arrastre molecular marca Alcatel, modelo MDP 5011. La figura 3.9 muestra una fotografía de las bombas de vacío [61].

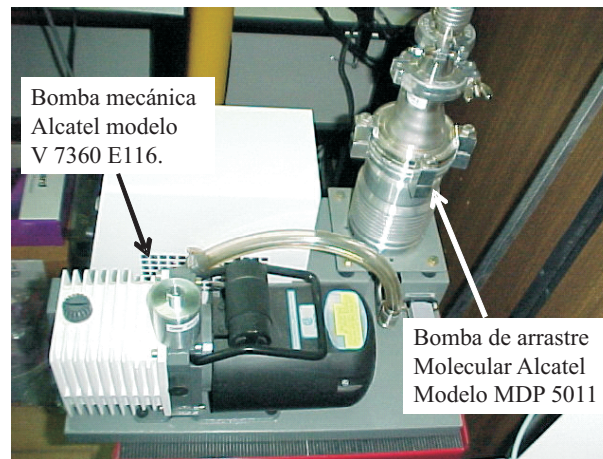


Figura 3.9: Sistema de vacío. Bomba Alcatel de 1 hp en serie con una bomba de vacío de arrastre molecular marca Alcatel.

La presión de vacío mínima que se necesita para poder iniciar el proceso de enfriamiento es de 5×10^{-2} Torr. De no hacerlo, el aire contenido en la cámara se condensaría. Con este sistema, es posible alcanzar valores de presión de vacío por de bajo de 1×10^{-4} Torr.

Las muestras que se utilizaron para la realización de las mediciones de resistencia eléctrica fueron en forma de pastilla de diferentes dimensiones.

3.7. Mediciones Magnéticas

El equipo utilizado para realizar las mediciones magnéticas es un: PPMS (*Physical Property Measurement System*) y VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Magnetómetro de corriente directa (Magnetometer DC) en función de la temperatura.

La calidad de los resultados de la medición con el equipo VSM se ven afectadas por las dimensiones, la forma de la muestra y al tamaño de su momento magnético. El material analizado fue preparado, generando un corte a las patillas SPIBYC - 5A3 y 8a de aproximadamente 4 mm de ancho por 3 mm de largo, sin conservar una geometría definida, considerando el diámetro del tubo porta muestras del equipo, para poder ser analizada. El montaje de la muestra en el equipo se realizo de acuerdo a las especificaciones que marca el manual (*QuantumDising*) [62].

Las muestras fueron tratadas, aplicando dos configuraciones del sistema para obtener, por lo tanto, dos diferentes respuestas (Momento Magnético, M), al campo magnético aplicado, H , éstas configuraciones son conocidas como FC y ZFC .

FC : Se hizo descender la temperatura del sistema y simultáneamente se aplico un campo magnético de 100 Oe , menor al campo magnético crítico, H_c , recolectando los datos de respuesta al campo magnético aplicado, H , a las diferentes temperaturas.

ZFC : Se desciende la temperatura por debajo de la temperatura crítica, T_c , del material, y se aplico un campo magnético, H , de 100 Oe , y se mide la respuesta de éste comportamiento.

Finalmente las muestras fueron tratadas, aplicando un campo magnético desde -2000 a 2000 Oe , a una temperatura por debajo de su T_c , para determinar la curva de histéresis, característica de los materiales superconductores tipo II.

La medición básica se obtiene oscilando la muestra cerca de una bobina de detección y detectando sincronizadamente el voltaje inducido. Al usar una configuración de la bobina del gradiometro compacto, una amplitud de oscilación relativamente grande (1 - 3 mm) y una frecuencia de 40 Hz , el sistema puede detectar cambios de magnetización a menos de 10^{-6} emu , a una velocidad de 1 Hz . La opción VSM para el PPMS, consiste principalmente de un motor lineal de transporte VSM para hacer vibrar la muestra, una bobina circular para la detección, la electrónica para conducir el motor lineal de transporte y detectar la respuesta de las bobinas de recolección y una copia del paquete MultiVu para el control y automatización.

La muestra es colocada en el fondo de un tubo cilíndrico que es impulsada sinusoidalmente. El centro de oscilación es posicionado en el centro vertical de la bobina colectora del gradiometro. La posición exacta y amplitud de oscilación son controladas desde el modulo del motor VSM usando un codificador lineal óptico de señales residuales del transporte del motor lineal VSM. El voltaje inducido en la bobina de recolección es amplificado y detectado en el módulo de detección VSM [62].

El módulo de detección VSM utiliza la señal del codificador como una referencia para sincronizar la detección. Esta señal del codificador es obtenida del módulo del motor VSM, el cual interpreta directamente la señal del motor lineal de transporte. El módulo de detección VSM detecta señales dentro de las fases y cuadrufases del codificador y del voltaje amplificado de la bobina recolectora. Esta señal es promediada y es enviada al programa que está instalado en la PC, el sistema es observado en el siguiente diagrama figura 3.10.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN
3.7. MEDICIONES MAGNÉTICAS

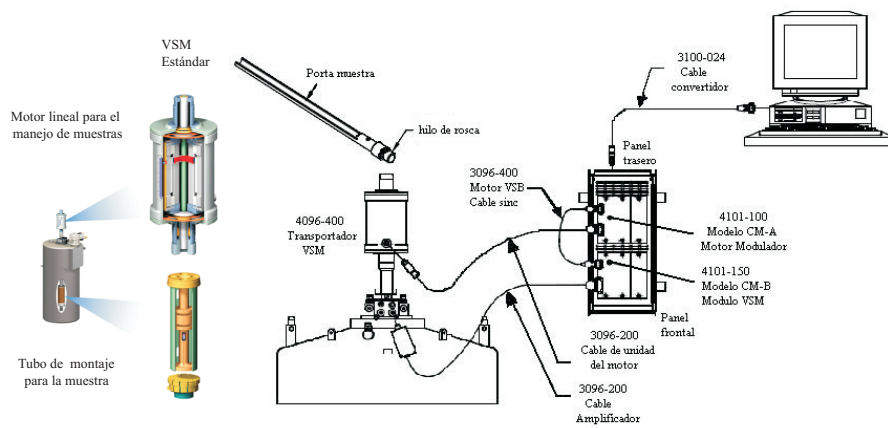


Figura 3.10: Arreglo experimental utilizado para realizar mediciones magnéticas del sistema (CSRO) mediante el sistema VSM-PPMS.

Capítulo 4

Resultados y su discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para el sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, donde $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0 (*CSRO*) mediante las siguientes técnicas de caracterización:

- a).- Difracción de Rayos-X (DRX).
- b).- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).
- c).- Espectroscopia de Rayos-x por Dispersión de energía (DER).
- d).- Microscopia Raman.
- e).- Fotoluminiscencia.
- f).- Mediciones Eléctricas R *V* *s* T .
- g).- Mediciones Magnéticas.

En el caso de algunas técnicas fué necesario recurrir a programas de ajustes en gaussianas para extraer información de interés de los espectros obtenidos. Por otra parte, el análisis adecuado de resultados nos permite estructurar información para poder probar la teoría existente.

4.1. Difracción de rayos-X (DRX) a temperatura ambiente

Para iniciar este análisis de resultados, comenzaremos con la descripción del estudio realizado al sistema *CSRO* por medio de la difracción de rayos-X. Los difractogramas obtenidos nos ayudaran a determinar el tipo de estructura de nuestro material si es cristalino o amorfo. Calculamos las constantes de red, determinamos las distancias interplanares, direcciones cristalográficas y sus impurezas.

Así entonces iniciamos analizando el difractograma 4.1 del compuesto policristalino $CaRuO_3$ el cual presenta una estructura ortorrómbica y grupo espacial $Pbnm(62)$. Calculamos los parámetros de red $a = 5.519(0)$ Å, $b = 7.664(9)$ Å, $c = 5.364(0)$ Å y el volumen de la celda unitaria $V = 226.9(1)$ Å³ utilizando los índices de Miller (4 0 0), (0 4, 0) y (0, 0 4). Este compuesto fue crecido por el método de reacción en estado sólido a una temperatura de sinterización de 800 °C. Algunos autores reportan a este compuesto por la misma técnica de crecimiento [63 - 64], pero a temperaturas > 1000 ° C.

El difractograma 4.2 pertenece al compuesto cuaternario policristalino $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$, este presenta una estructura ortorrómbica y grupo espacial $Pbnm(62)$. Se calcularon los parámetros de red $a = 5.556(6)$ Å, $b = 7.839(8)$ Å, $c = 5.530(5)$ Å y el volumen de la celda unitaria $V = 240.9(3)$ Å³ utilizando los índices de Miller anteriormente mencionados. La incorporación de *Sr* ($x = 0.07$) al compuesto produce cambios significativos tales como: el corrimiento de los picos

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN
4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) A TEMPERATURA AMBIENTE

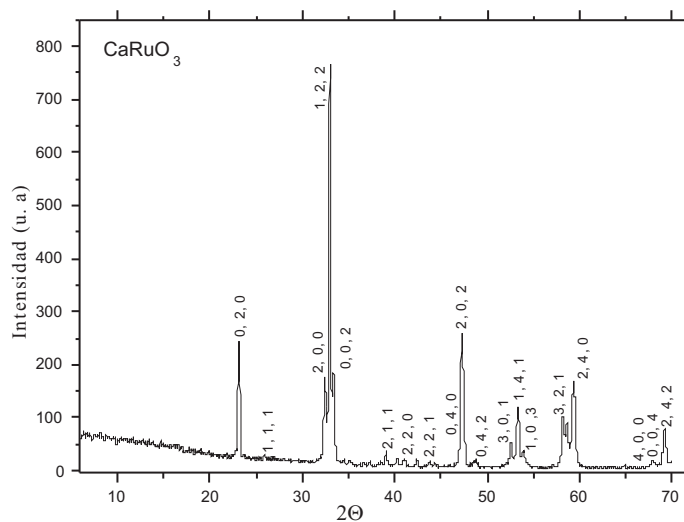


Figura 4.1: Difractograma de rayos-x del compuesto CaRuO_3

principales más intensos, crecimiento de los parámetros de red a , b , c y el volumen de la celda unitaria V . Esto se debe a que el radio iónico de Ca ($\text{Ca}^{2+} = 1.34 \text{ \AA}$) es menor que el radio iónico de Sr ($\text{Sr}^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$). Además se muestran pequeñas impurezas de RuO_2 con estructura tetragonal en el sistema, que no se pudieron eliminar en su totalidad.

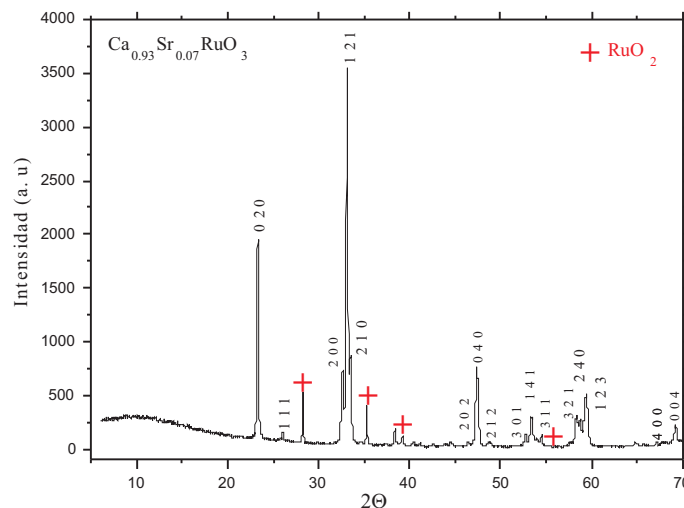


Figura 4.2: Difractograma de rayos-x del compuesto $\text{Ca}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}\text{RuO}_3$

Ahora presentamos el difractograma 4.3 del compuesto cuaternario policristalino $\text{Ca}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{RuO}_3$, este presenta una estructura ortorrómbica y grupo espacial $Pbnm(62)$. Se calcularon los parámetros de red $a = 5.524(4) \text{ \AA}$, $b = 7.843(8) \text{ \AA}$, $c = 5.432(8) \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria $V = 235.4(2) \text{ \AA}^3$ utilizando los índices de Miller antes mencionados. Observamos que a medida que incorporamos más iones de Sr ($x = 0.10$), aumenta la intensidad

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) A TEMPERATURA AMBIENTE

de los picos, haciendolos mas anchos y originando un corrimiento significativo, esto nos indica que estamos sustituyendo con éxito un ion de *Ca* por un ion de *Sr*, estos hechos se confirman con los parámetros de red de la estructura ortorrómbica que crecen, en comparación a los parametros de red del compuesto $CaRuO_3$. Además se observan pequeñas impurezas de RuO_2 en el compuesto.

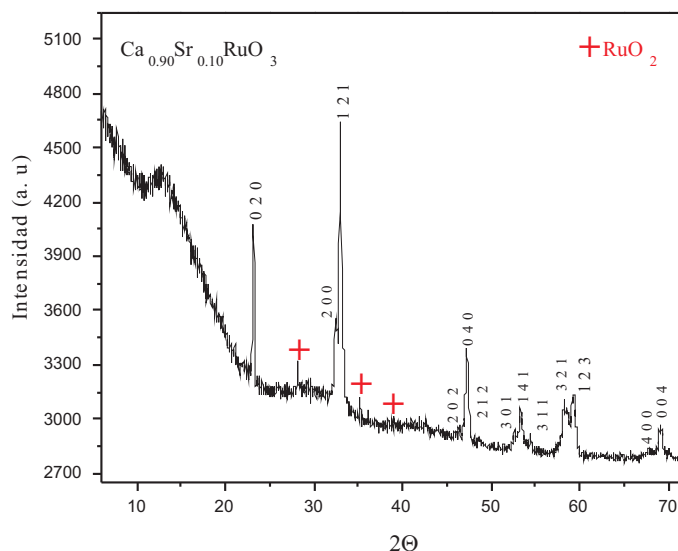


Figura 4.3: Difractograma de rayos-x del compuesto $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$

Ahora presentamos el difractograma 4.4 del compuesto cuaternario $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$, este presenta una distribución de los picos cristalinos más intensos que corresponden a una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm(62)$. Se calcularon los parámetros de red $a = 5.556(7) \text{ \AA}$, $b = 7.835(1) \text{ \AA}$, $c = 5.530(6) \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria $V = 241.0(2) \text{ \AA}^3$. Nuevamente a medida que incorporamos más iones de *Sr* (0.15) algunos picos incrementan su intensidad, otros se hacen más anchos, teniendo así pequeños corrimientos, esto se debe a la incorporación por sustitución de iones de *Sr* por iones de *Ca*, ocasionado así una distorsión local en la estructura de la red. Estos cambios estructurales se pueden observar comparando los difractogramas de los compuestos $CaRuO_3$ y $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$. Nuevamente tenemos la presencia de pequeñas impurezas de RuO_2 en nuestro compuesto.

Finalmente, presentamos el difractograma 4.5 del compuesto ternario $SrRuO_3$, este presenta una distribución del sistema policristalino bien definido. Este compuesto presenta una estructura ortorrómbica. Se calcularon los parámetros de red $a = 5.574(0) \text{ \AA}$, $b = 7.859(4) \text{ \AA}$, $c = 5.541(0) \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria $V = 242.7(4) \text{ \AA}^3$ utilizando los índices de Miller anteriormente mencionados. Comparando este difractograma con los anteriores, observamos que la posición de los picos es diferente a los difractogramas de los compuestos $CaRuO_3$, $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$, $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$ y $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$. Esto tiene sentido, debido a que tenemos distintas composiciones estequiométricas en los compuestos, por lo que el difractograma es completamente diferente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN
4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) A TEMPERATURA AMBIENTE

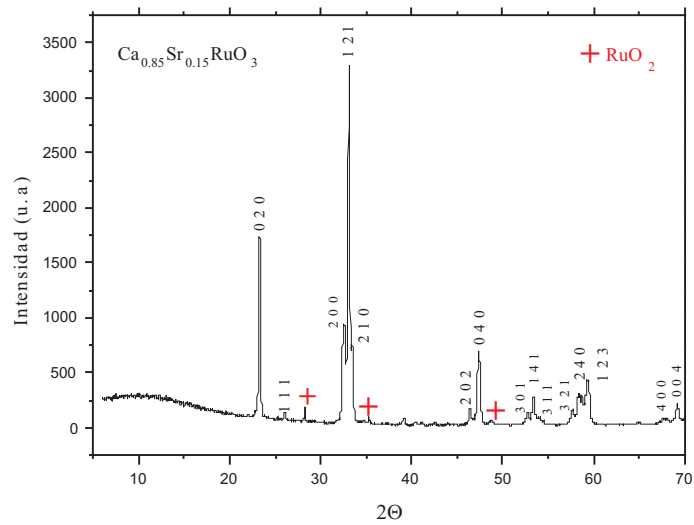


Figura 4.4: Difractograma de rayos-x del compuesto $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$

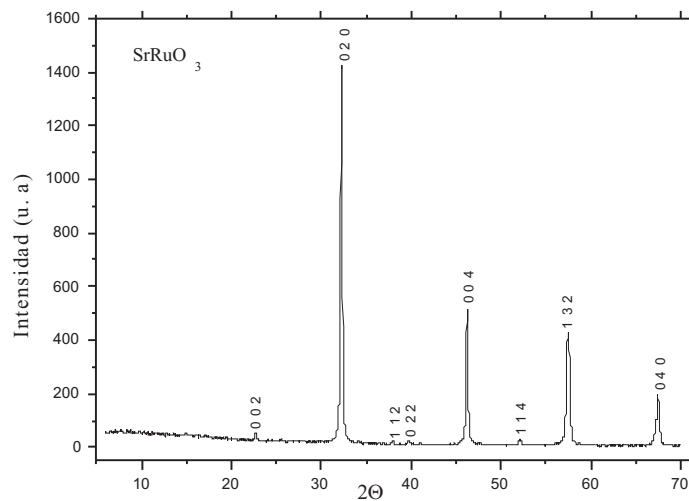


Figura 4.5: Difractograma de rayos-x del compuesto $SrRuO_3$

A continuación presentamos los difractogramas de todo sistema $CSRO$. Colocamos todos los difractogramas en una misma gráfica para poder observar los efectos que se presentan cuando se incorporan iones de Sr al sistema. Las muestras presentan un comportamiento estructural policristalino con una estructura ortorrómbica y grupo espacial $pbnm$ (62). Nuestras muestras fueron preparadas por el método de reacción en estado sólido, fueron calcinadas a $700^\circ C$ y $800^\circ C$ durante dos días, presentan una solubilidad hasta $x = 0.15$. Las muestras con $x = 0.0$ y $x = 1.0$ presentan una fase ortorrómbica (identificada como $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$) [63 - 64]. Además, las pastillas fueron sinterizadas a $800^\circ C$ durante cuatro días en aire. Por lo tanto, concluimos que nuestro método de síntesis es mejor que los reportados en la literatura [63 - 64], porque obtuvimos el mismo compuesto, pero usando menor temperatura. Los resultados se presentan en la Fig. (4.6). Las muestras con $x = 0.07, 0.10$ y 0.15 presentan reflexiones de una fase secundaria

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) A TEMPERATURA AMBIENTE

tetragonal (identificada como RuO_2) [65], además las muestras con variación en el contenido de iones de Sr , $x = 0.07, 0.10$ y 0.15 presenta un corrimiento de los picos. Calculamos los parámetros de red a , b y c , considerando los índices de Miller (hkl): $(4, 0, 0)$, $(0, 4, 0)$ y $(0, 0, 4)$ y también determinamos los volúmenes de las celdas unitarias (V) de cada uno de los compuestos. Se usaron estas reflexiones para calcular los parámetros de la celda, porque a grandes ángulos 2θ se obtiene menor error y también porque los picos en las reflexiones $(4, 0, 0)$, $(0, 4, 0)$ y $(0, 0, 4)$ se encuentran bien definidos. Finalmente, los parámetros de red obtenidos son los siguientes:

Muestra	a (Å^3)	b (Å^3)	c (Å^3)	V (Å^3)
$Ca_{1,0}Sr_{0,0}RuO_3$	5.519(0)	7.664(9)	5.364(0)	226.9(1)
$Ca_{0,93}Sr_{0,07}RuO_3$	5.556(6)	7.839(8)	5.530(5)	240.9(3)
$Ca_{0,90}Sr_{0,10}RuO_3$	5.524(4)	7.843(8)	5.432(8)	235.4(2)
$Ca_{0,85}Sr_{0,15}RuO_3$	5.556(7)	7.835(1)	5.530(6)	241.0(2)
$Ca_{0,0}Sr_{1,0}RuO_3$	5.574(0)	7.859(4)	5.541(0)	242.7(4)

Tabla 4.1: Constantes de red del sistema $CSRO$.

Finalmente, concluimos que los parámetros de red del sistema $CSRO$, varían con el contenido de Sr . Así, entonces el radio iónico de Ca^{2+} es menor que el radio iónico de Sr^{2+} (radio iónico (IR^{XII}) $Ca^{2+} = 1,34 \text{ Å}$ y $IR^{XII} Sr^{2+} = 1,44 \text{ Å}$) [66], Concluimos que los iones de Ca son sustituidos por los iones de Sr .

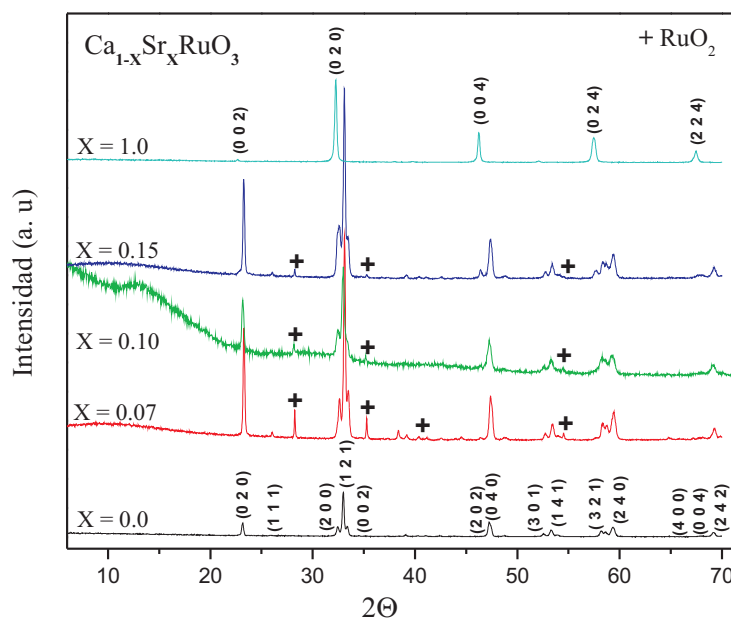


Figura 4.6: Difractograma de rayos-x del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, con $x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$.

4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Por Microscopia Electrónica de Barrido (*MEB*) se obtuvieron micrografías que muestran la morfología y la textura del sistema *CSRO*. Con ayuda de estas micrografías determinamos el tamaño de grano que varía entre 144 - 266 *nm*. Algunas micrografías fueron tomadas a 50 KX con un detector secundario de electrones y otras fueron tomadas mediante un detector de electrones retrodispersados sobre la superficie de cada una de las pastillas. Cabe mencionar que las muestras del sistema fueron sinterizadas a una temperatura de 800 ° C por el método de reacción en estado sólido. A continuación presentamos las micrografías obtenidas para cada una de las muestras en relación a su composición estequiométrica.

La micrografía observada en Fig(4.7) fue tomada a la muestra *CaRuO₃* a 50 KX mediante un detector secundario de electrones. La micrografía presenta considerables variaciones en el tamaño de grano. El tamaño de grano no es uniforme y este varía entre 190- 238 *nm*. Los granos tiene diferentes tonos, los cuales corresponden a otras fases no detectadas por *DRX*. La no homogeneidad de la muestra se puede relacionar con el tiempo al cual fue sintetizada. Es probable que con más tiempo de sintetización se obtenga una muestra con mejor homogeneidad.

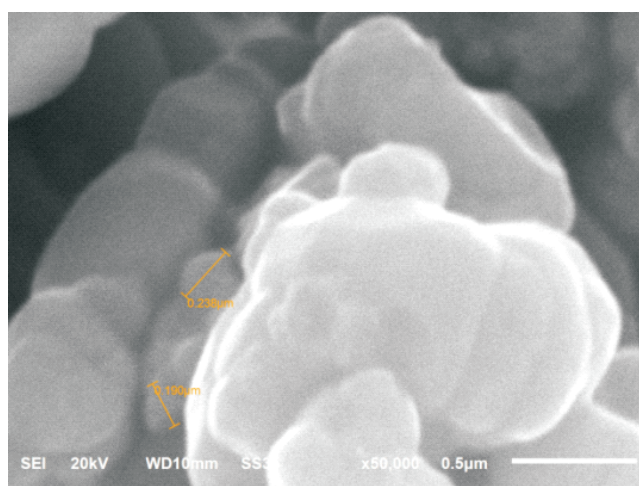


Figura 4.7: Micrografía del compuesto *CaRuO₃*.

A continuación se presenta la Micrografía de la muestra *Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO₃* que fue tomada a 50 KX mediante un detector secundario de electrones. La morfología observada en este compuesto presenta el tamaño grano que varía entre de 74 - 266 *nm* y es uniforme, esta variación en tamaño de grano en comparación al compuesto *CaRuO₃* se presentada debido a la incorporación de iones de *Sr* ($x = 0.07$). El incremento en el tamaño de grano de la muestra se puede relacionar con el tiempo al cual fue sintetizada y a la incorporación de iones de *Sr*. Es probable que con más tiempo de sintetización se obtenga una muestra con mejor homogeneidad.

La Micrografía de la muestra *Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO₃* fue tomada a 50 KX mediante un detector secundario de electrones. La micrografía presenta una distribución no homogénea en el tamaño de grano. Observamos algunas regiones de distinto color que indican una semi-fusión que puede ser atribuido al metal de rutenio. Además observamos una fase secundaria de color gris, el color negro indica un espacio vacío en la muestra. El tamaño de grano varía entre 199 *nm*. En este caso incorporamos mayor cantidad de iones de *Sr* ($x = 0.10$). Es probable que con más tiempo de

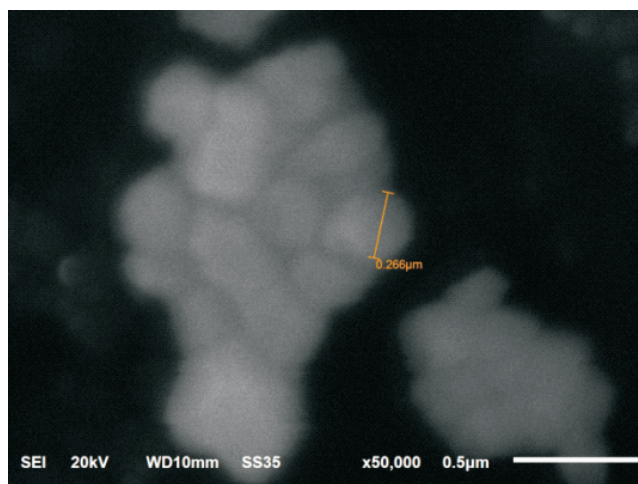


Figura 4.8: Micrografía del compuesto $Ca_{0,93}Sr_{0,07}RuO_3$.

sintetización se obtenga una muestra con mejor homogeneidad.

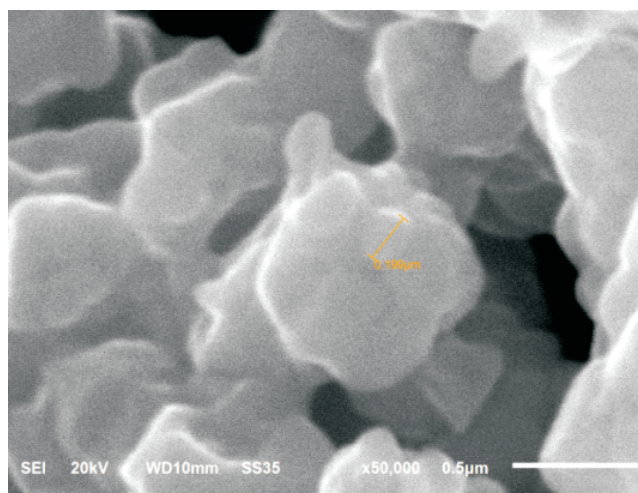


Figura 4.9: Micrografía del compuesto $Ca_{0,90}Sr_{0,10}RuO_3$.

La morfología observada en la muestra $Ca_{0,85}Sr_{0,15}RuO_3$ fue tomada a 50 KX mediante un detector secundario de electrones. La micrografía presenta considerables variaciones en el tamaño de grano que no es uniforme. Observamos algunas regiones de distinto color que indican una semi-fusión que puede ser atribuido al metal de rutenio. Además observamos una fase secundaria de color gris, el color negro indica un espacio vacío en la muestra. El tamaño de grano varía entre 144 nm . En este caso incorporamos mayor cantidad de iones de Sr ($x = 0.15$). La no homogeneidad de la muestra se puede relacionar con el tiempo al cual fue sintetizada, probablemente con más tiempo de sintetización se obtenga una muestra con mejor homogeneidad.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN
4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

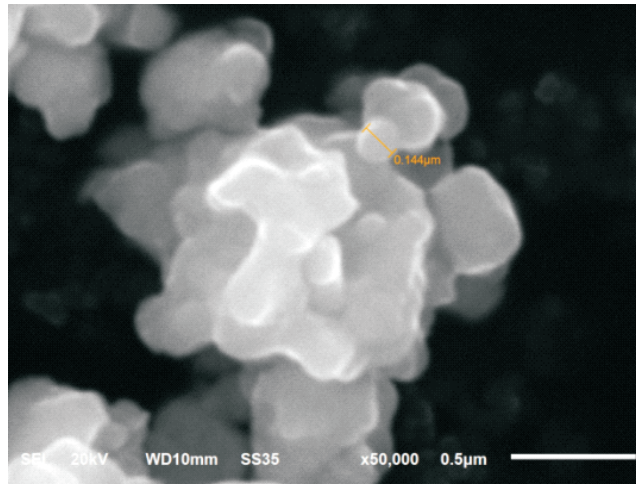


Figura 4.10: Micrografía del compuesto $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$.

Finalmente, observamos la micrografía de la muestra $SrRuO_3$ la cual fue tomada a 50 KX mediante un detector secundario de electrones. La micrografía presenta una distribución más uniforme en el tamaño de grano. El color negro indica un espacio vacío en la muestra. El tamaño de grano varía entre 162 - 197 nm. Una de las consecuencias que nos permite obtener homogeneidad es debido a que solo tenemos un compuesto y no estamos incorporando algún otro ion como en los casos anteriores, donde se incorporan iones de diferentes elementos ocasionando una distribución no homogénea. Podemos decir que la diferencia de tamaño de grano entre las diferentes composiciones puede estar relacionada con la forma en que halla molido la mezcla.

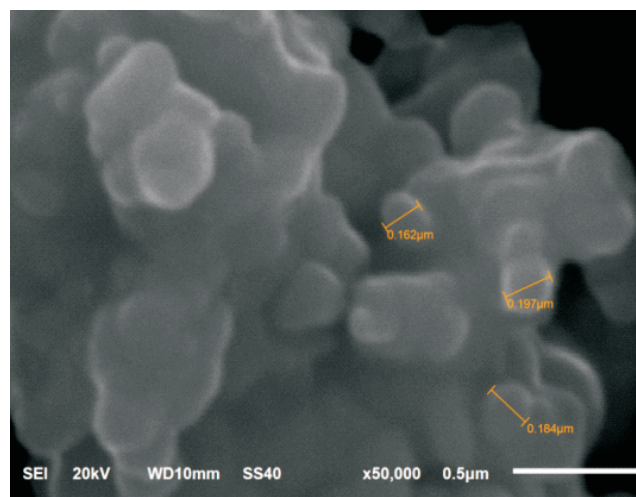


Figura 4.11: Micrografía del compuesto $SrRuO_3$.

4.3. Espectroscopía por dispersión de energía por rayos-X (DER)

Las mediciones de composición elemental fueron llevadas a cabo utilizando Microanálisis Cuantitativo de Rayos-x Voyager II, en un Sistema *EDX* 1100/1110 Noran Instruments. Los datos recolectados por el Espectrómetro Dispersor de Energía *EDS* dan a conocer la composición elemental cuantitativa en cada muestra, dicha composición se expresa su porcentaje en peso (*%wt*) y se presenta en la siguiente tabla.

Muestra	<i>Sr</i> (<i>%wt</i>)	<i>Ca</i> (<i>%wt</i>)	$(Ca_{1-x}Sr_xRuO_3)$
1	35.23	0	$Ca_{0.0}Sr_{1.0}RuO_3$
2	4.28	14.12	$Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$
3	7.76	13.80	$Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$
4	8.81	13.35	$Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$
5	0	16.58	$Ca_{1.0}Sr_{0.0}RuO_3$

Tabla 4.2: Composición elemental de las muestras del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, expresada en porcentaje en peso (*%wt*) y fracción molar $(1 - x)$ y (x) .

Apartir de los porcentajes en peso se determino la fracción molar de cada uno de los elementos constituyentes de la muestra, $(1 - x)$ para *calcio* y (x) *estroncio*. Entos resultados se muestran en la última columna de la tabla.

Aunque esta técnica es muy útil para determinar la composición elemental de las muestras, tiene la desventaja de que solo puede detectar elementos con peso atómico mayor al peso atómico de Sodio [$Z \geq 11$ (Na)]. Así que la cuantificación de los elementos ligeros no es muy precisa.

Apartir de los resultados obtenidos en la tabla 4.2 se observa una gran diferencia entre los porcentajes atómicos esperados y los obtenidos experimentalmente, ya que en las zonas donde se hizo el análisis de *DEX* no corresponde a la fase que se buscaba, además esta técnica tiene un 6 % de error. Para verificar bien si esta técnica corrobora los resultados obtenidos por *DRX*, se tiene que hacer un análisis puntual en muchas zonas y hacer un promedio de los porcentajes atómicos obtenidos.

4.4. Microscopía Raman

Por medio de los resultados de Microscopía Raman observamos que la mayoría de las líneas Raman son asignadas a vibraciones debido a sus enlaces basados en su simetría. Primero conozcamos los resultados del análisis de grupos teóricos para los modos fonónicos de puntos- Γ del $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$. Del total de 60 fonones puntos - Γ , 24 ($7A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+5B_{3g}$) son Raman activos, 25 ($9B_{1u}+7B_{2u}+9B_{3u}$) son infrarrojos activos, 8($8A_u$) son silenciosos y 3($B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}$) son fonones acusticos [67 - 35]. Para poder determinar los modos fononicos debemos determinar las líneas Raman de una simetría dada y ser observadas dentro de la correspondiente configuración de dispersión. Para el análisis de nuestro sistema CSRO solo obtuvimos modos Raman activos. Los modos fononicos observados son asignados a modos definidos de simetría A_g y B_{2g} . Los espectros de Microscopia Raman para las muestras de $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$ se encuentran reportados en la literatura [67 - 35]. Los cuales son presentados en la tabla 4.3.

Modo	$SrRuO_3$ Calc. expt.	$CaRuO_3$ Calc. expt.
$A_g(1)$	254 253	198, 172
$A_g(2)$	296 291	228, —
$A_g(3)$	188 225?	268, 268
$A_g(4)$	149 123?	297, —
$A_g(5)$	350 393	342, 357
$A_g(6)$	482 —	447, 418
$A_g(7)$	540 —	555, 557
—	—	705?
—	—	737?
$B_{2g}(1)$	181 —	222, 172
$B_{2g}(2)$	246 —	243, —
$B_{2g}(3)$	158 —	284, —
$B_{2g}(4)$	391 390	315, —
$B_{2g}(5)$	465 412	451, 447
$B_{2g}(6)$	490 —	495, —
$B_{2g}(1)$	725 —	706, 616?

Tabla 4.3: Frecuencias calculadas y experimentales en (cm^{-1}) de los modos Raman A_g y B_{2g} en el $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$.

Haciendo una comparación de los modos de simetría A_g y B_{2g} de nuestras muestras de $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$ con los datos reportados por [67 - 35] sólo algunos coinciden con nuestros modos de simetría. Los modos de simetría A_g se observan en las posiciones 172, 209, 253, 261, 357 y 418 cm^{-1} [67]. Los modos de simetría B_{2g} son observados en las siguientes posiciones 181, 355 y 392 cm^{-1} [67]. Los modos localizados en las posiciones 109, 209, 369, 428, 439 and 732 cm^{-1} no estan reportados en la literatura, los cuales corresponden a la contribución de este trabajo. La banda compleja de $CaRuO_3$ alrededor y cerca de los 700 cm^{-1} , aunque nominalmente la simetría A_g , no esta relacionada con los modos A_g de los puntos - Γ . En efecto, tanto en intensidad como el perfil de esta banda compleja dependen de la muestra [35]. La activación de los fonones prohibidos de los distintos puntos- Γ son causados generalmente por la ruptura de la simetría traslacional debido a la estequiometría u otras distorsiones de la red.

Los espectros de microscopia Raman para las muestras $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$ se presentan en las siguientes graficas 4.12 y 4.13.

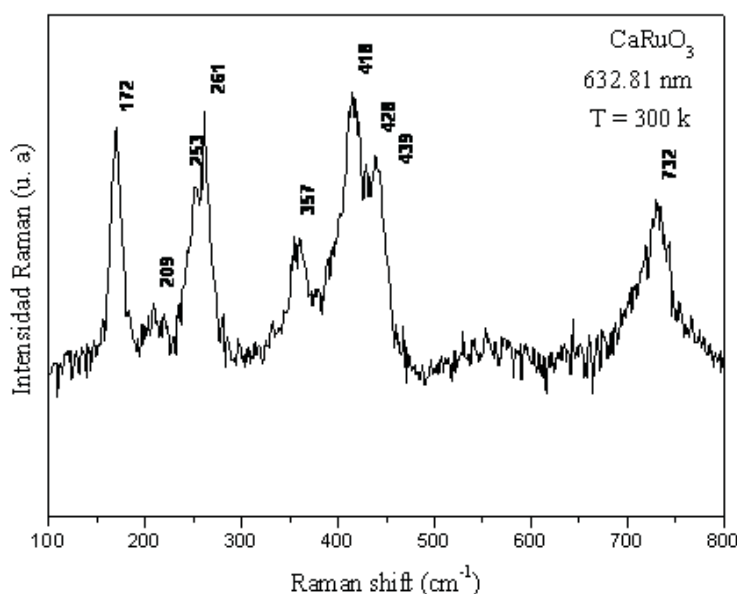


Figura 4.12: Espectro Raman de $CaRuO_3$, muestra nueve picos, localizados en las posiciones 172, 209, 253, 261, 357, 418, 428, 439 y 732 cm^{-1} .

Para la muestra $CaRuO_3$, las líneas por debajo de 600 cm^{-1} fueron asignadas a definidas zonas de modos fonónicos centrales en comparación con los espectros de $SrRuO_3$. Las líneas de frecuencias cerca de los 700 cm^{-1} son tentativamente asignadas a los modos fonónicos distintos de los puntos Γ , activados por el rompimiento de la simetría de traslación [67]. En efecto para la muestra $SrRuO_3$, es bien sabido que los beneficios de la renormalización del fonón induce un acoplamiento espín-fonón esto se debe a una modulación del intercambio de spin-spin entero por vibraciones de la red [35].

Por lo tanto, la intensidad como el perfil dependen de la composición química de la muestra, esta comparación se observa en la figura 4.14 donde se hace una comparación de cada una de las muestras del sistema $CSRO$ a temperatura ambiente (300 K). Observamos que a medida que incorporamos iones de Sr la intensidad relativa de los picos decrece significativamente, a la vez surgen otros pequeños picos, originando como consecuencia distorsiones de red. Sabemos que el radio iónico de Ca^{2+} es menor que el radio iónico de Sr^{2+} (radio iónico (IR^{XII}) $Ca^{2+} = 1,34 \text{ \AA}$ y $IR^{XII} Sr^{2+} = 1,44 \text{ \AA}$) [66]. De nuestros resultados podemos decir que las muestras presentan vibraciones Raman activos.

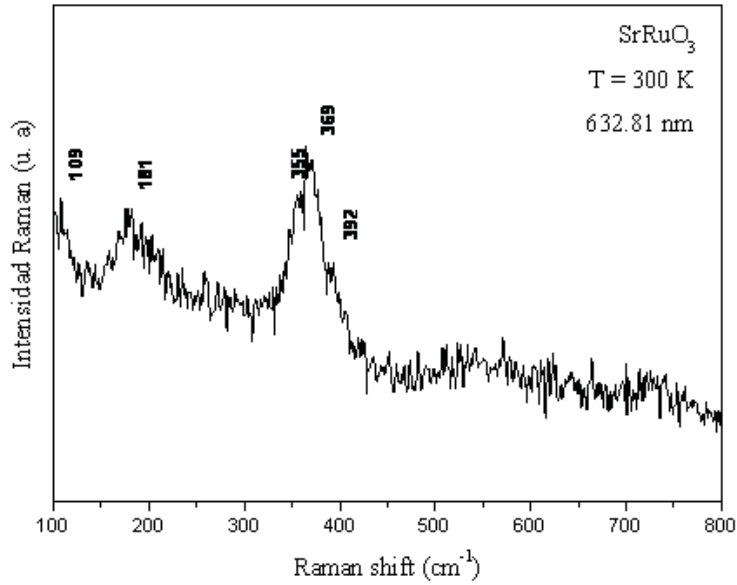


Figura 4.13: Espectro Raman de $SrRuO_3$, muestra cinco picos, localizados en las posiciones 109, 181, 355, 369 y 392 cm^{-1} .

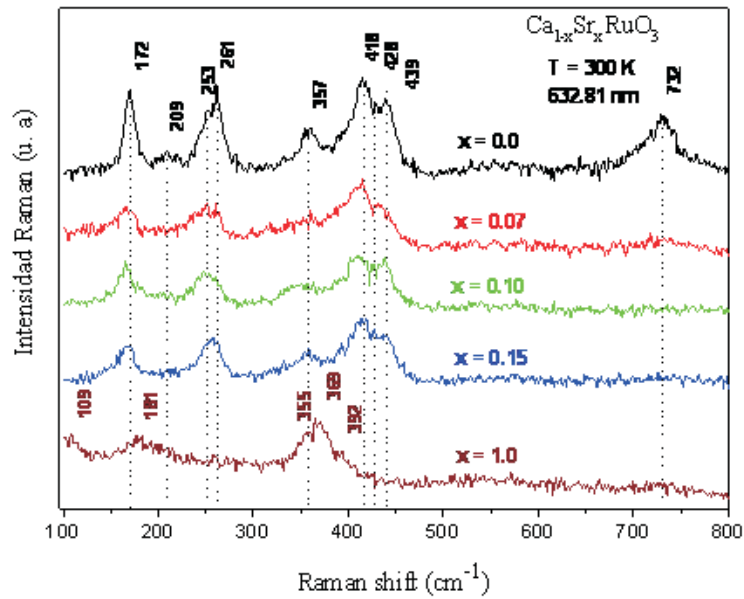


Figura 4.14: Espectro Raman del sistema CSRO.

4.5. Fotoluminiscencia

Los espectros de Fotoluminiscencia (FL) del sistema $CSRO$ fueron obtenidos variando la temperatura entre los 7 y 300 K. Las muestras fueron excitadas usando un laser de iones de Ar^+

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN
4.5. FOTOLUMINISCENCIA

de longitud de onda de 476.5 nm (Spectra Physics). Además las pastillas del sistema *CSRO* fueron recortadas para ser montadas dentro de un criostato con un sistema Displex. Las curvas de *FL* del sistema *CSRO* que se muestran en la figura 4.15 fueron medidas a temperatura ambiente en el rango de 500 - 1000 nm.

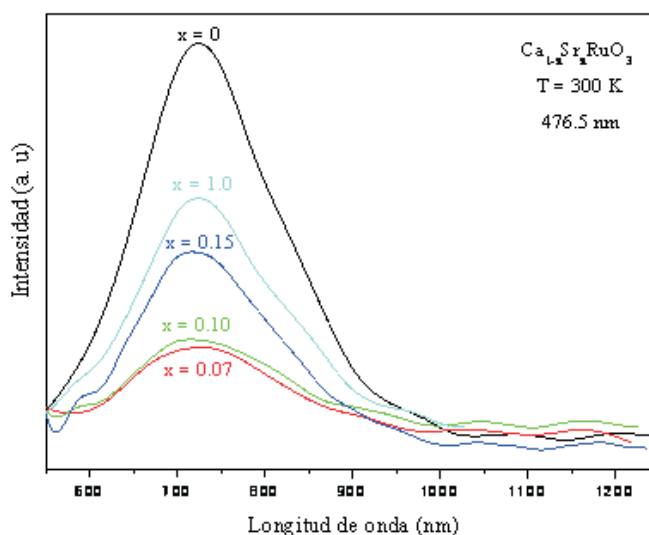


Figura 4.15: Fotoluminiscencia espectral del sistema *CSRO*.

En este sentido, para una mejor comprensión de las propiedades de *FL* del sistema *CSRO* y su dependencia de orden-desorden estructural de la red, las curvas de *FL* se analizaron mediante un ajuste de deconvolución de múltiples picos (Fit Multi-Peaks). Como consecuencia del proceso de ajuste a las curvas obtuvimos tres componentes, lo que se denomina primera componente, segunda componente y tercera componente, a la cual se les asignó una transición atómica dependiendo de su posición, además de los datos de ajuste de varios picos (Fit Multi-Peaks), área, centro y el ancho de cada pico. Basándonos en la técnica del ancho de la línea Gaussiana para el proceso de luminiscencia, los espectros de *FL* de las muestras en el rango $0 \leq x \leq 1.0$ fueron deconvolucionadas, las características extraídas de las curvas de deconvolución y las transiciones atómicas [68] se muestran en la tabla 4.4.

Muestra	Primera componente	Segunda componente	Tercera componente
x = 0.0	Ru 703 nm	Ca 716 nm	Ca 790 nm
x = 0.07	Sr 705 nm	Ru 755 nm	Ca 830 nm
x = 0.10	Sr 689 nm	Ru 764 nm	Ca 835 nm
x = 0.15	Ru 710 nm	Sr 760 nm	Ca 800 nm
x = 1.0	Sr 664 nm	Sr 715 nm	Ru 774 nm

Tabla 4.4: Parámetros de ajuste de los picos Gaussianos de *FL* para sistema *CSRO*

De las mediciones realizadas al sistema *CSRO* a baja temperatura (7 K) observamos que las transiciones para el *Ca*, *Sr* y *Ru* no cambian de posición por efectos de temperatura, pero existen pequeños cambios en la posición por efectos de la incorporación de iones de *Sr*. La más notable observación es que la señal de *FL* es muy intensa, cuando tenemos el compuesto *CaRuO₃* pero, el

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.5. FOTOLUMINISCENCIA

incremento gradual de la señal es debido a la incorporación de iones de *Sr* en el sistema *CSRO*. Por lo tanto, la intensidad de los picos se relaciona con la banda *4d* que puede ser aún más estrecha en el compuesto *CaRuO₃* que en el compuesto *SrRuO₃* porque el enlace *Ca - O* tiene un carácter más covalente que el enlace *Sr - O*. Este argumento es consistente con los estudios de fotoemisión los cuales revelan que la componente del electrón libre en el compuesto *CaRuO₃* es más débil que en el compuesto *SrRuO₃* y por lo tanto la banda *4d* es más estrecha en el compuesto *CaRuO₃* [69 - 70]. Tales cambios en las interacciones son observadas a través de un cambio en la composición química.

Dentro del análisis del sistema *CSRO*, realizamos una deconvolución a cada una de las muestras antes mencionadas con el fin de encontrar de manera más específica las transiciones atómicas de cada uno de los elementos (*Ca*, *Sr* y *Ru*). Es bien sabido que los minerales naturales pueden contener simultáneamente más de 20-25 centros luminiscentes, estos son caracterizados por sus fuertes intensidades de diferentes emisiones. Usualmente uno o dos centros dominan, mientras los otros no son detectables por espectroscopia en estados-fijos. En ciertos casos la deconvolución del espectro luminiscente puede ser usada, especialmente en el caso de bandas anchas de emisión. La deconvolución se realiza con un algoritmo de prueba de mínimos cuadrados que minimiza la diferencia entre el espectro experimental y la suma de las curvas Gaussianas. Basado sobre el abuso de número de bandas y longitudes de onda, los cálculos iterativos nos dan la posición de la banda que corresponden a la mejor prueba entre el espectro y la suma de las bandas calculadas. Tales deconvoluciones pueden revelar diferentes activadores y particularmente donde se traslapan algunos centros luminiscentes con bandas más anchas o emisiones más intensas. A continuación presentamos la gráfica de la muestra *Ca_{0,90}Sr_{0,10}RuO₃* a la cual mediante una deconvolución obtuvimos sus tres componentes y localizamos sus transiciones atómicas correspondientes.

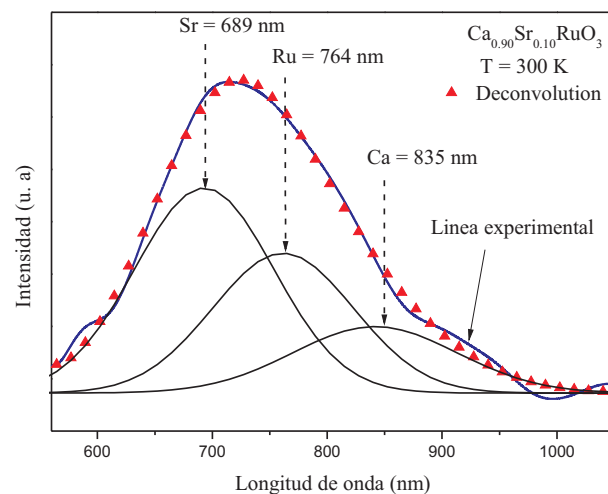


Figura 4.16: Deconvolución de la muestra *Ca_{0,90}Sr_{0,10}RuO₃* a temperatura ambiente (300 K).

4.6. Resistencia eléctrica en función de la temperatura

Las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para el sistema *CSRO* fueron realizadas de 6.5 K hasta 300 K. Las muestras se colocaron dentro de una cámara térmica de enfriamiento, dichas muestras se midieron utilizando la técnica de las cuatro puntas. A continuación se presenta la medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la muestra *SrRuO₃*.

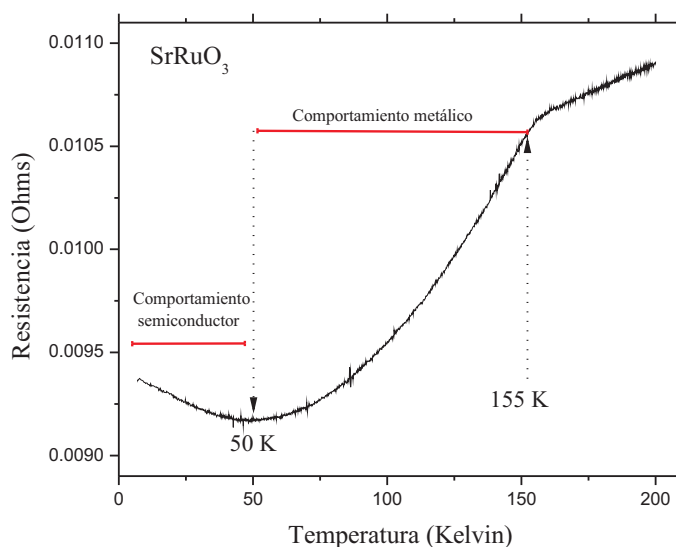


Figura 4.17: Resistencia eléctrica de *SrRuO₃* en función de la temperatura.

El *SrRuO₃* es conocido como un óxido ferromagnético que muestra una conductividad metálica a temperatura ambiente con una estructura de perovskita [71 - 75]. Noro informó de una transición ferromagnética en *SrRuO₃* alrededor de 160 K encontrando una interrupción en el punto de transición en un diagrama lineal ρ Vs T [74]. Además exhibe un orden ferromagnético de largo alcance a pesar de la condición altamente extendida de los electrones de valencia $4d$ y es altamente correlacionado [46 - 54].

El comportamiento que presenta el perfil de la gráfica de *SrRuO₃* de 7 K a 155 K se conoce como efecto Kondo, es decir, a medida que disminuye la temperatura, la resistencia decrece hasta un valor mínimo. Este efecto inusual, dependiente de la temperatura aparece por la dispersión de los electrones de conducción en metales no magnéticos, debido a las impurezas magnéticas en la red.

El efecto Kondo se ha observado en una amplia variedad de aleaciones magnéticas diluidas. Por lo general, estas aleaciones se hacen desde un host no magnético, tales como cobre, plata, oro, magnesio o zinc y una pequeña cantidad de impurezas magnéticas metálicas tales como; cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, vanadio o titanio. Las concentraciones típicas oscilan cerca de una a unos cientos de átomos magnéticos por cada millón de host de átomos. Para altas concentraciones, las aleaciones magnéticas diluidas pueden mostrar un comportamiento spin-glass.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.6. RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

De la gráfica del $SrRuO_3$ observamos que ocurre un cambio abrupto en el valor de la temperatura a 155 K, este cambio abrupto se encuentra muy cerca de la transición de la fase ferromagnética en 150 K conocida como temperatura de Curie T_c , la cual fue reportada para el mismo material de $SrRuO_3$ [76]. La temperatura de Curie T_c es la temperatura por debajo del cual hay una magnetización espontánea M , en ausencia de un campo magnético aplicado externamente, y por encima del cual el material es paramagnético. Existen dos casos en los cuales se presenta este efecto de la temperatura de Curie, el caso Ferromagnético y antiferromagnético. En el caso ferromagnético, a medida que aumenta la temperatura T a partir del cero absoluto, la magnetización espontánea decrece de M_0 , en su valor $T = 0$. Al principio, esto ocurre de manera gradual, cada vez con mayor rapidez hasta que la magnetización desaparece a la temperatura de Curie. Para el caso de materiales antiferromagnéticos la temperatura deseada corresponde en términos de la temperatura de Néel. Por debajo de la temperatura de Néel las subredes magnéticas tienen una magnetización espontánea, aunque la magnetización neta del material es cero. Por encima de la temperatura de Néel el material es paramagnético. Por debajo de 50 K, la muestra de $SrRuO_3$ presenta un "comportamiento semiconductor" el cual disminuye la resistencia a medida que incrementa la temperatura. De 50 K a temperatura ambiente, la muestra presenta un "comportamiento metálico" el cual incrementa la resistencia a medida que incrementa la temperatura. En nuestra medición, la resistencia alcanza un valor mínimo de 0.00917 ± 0.00001 Ohms alrededor de 50 K, lo que sugiere una temperatura Kondo de 50 K. Por lo tanto, esto nos sugiere que la medición eléctrica puede ser capaz de detectar la transición magnética para esta muestra.

A continuación presentamos la medición eléctrica de $CaRuO_3$ y su análisis.

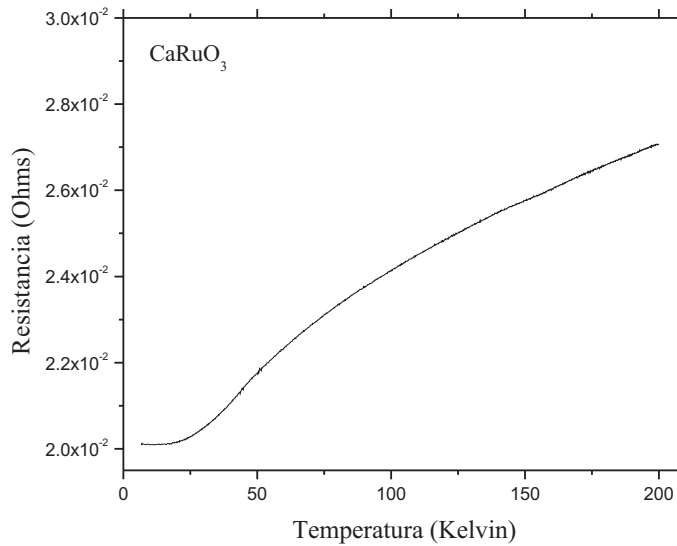


Figura 4.18: Resistencia eléctrica de la Muestra $CaRuO_3$ en función de la temperatura.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.6. RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

El $CaRuO_3$ forma una estructura de perovskita ortorrómbica, a temperatura ambiente tiene una conductividad metálica similar al del compuesto $SrRuO_3$ y exhibe un momento magnético para altas temperaturas similar al que se observa en el compuesto $SrRuO_3$. Sin embargo, no tiene un orden de largo alcance hasta la temperatura más baja estudiada [77 - 81]. Estas investigaciones predicen un estado fundamental distinto al líquido de Fermi en $CaRuO_3$ en contraste con el comportamiento observado al líquido de Fermi de $SrRuO_3$ [77 - 79]. La resistividad eléctrica es comparable y similar al momento efectivo del Ru, pero sigue siendo paramagnético por lo menos a 1 K [81]. La medición eléctrica realizada a esta muestra presenta un comportamiento metálico, observamos que a medida que la temperatura decrece la resistencia eléctrica decrece también. Obtuvimos la resistencia residual (el valor de la resistencia a 0 Kelvin) que es del orden de 0.02010 ± 0.00001 Ohms, según lo determinado por el valor de la resistencia de saturación en el intervalo de 7 - 15 K. Por lo tanto, podemos observar que la resistencia que presenta esta muestra es más alta que la que presenta el compuesto $SrRuO_3$, la cual se debe a la presencia del Ca, es decir con la sustitución del Ca por el Sr, la conductividad metálica es buena mientras la temperatura de ordenamiento magnético se suprime [82 - 83]. La supresión del magnetismo no se espera ya que en ambos Sr y Ca, las bandas externas *s* y *p* se supone que forman una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía que está muy lejos de la energía del nivel de Fermi.

Como podemos ver de las figuras 4.19, 4.20 y 4.21 la resistencia de $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ ($0.07 \leq x \leq 0.15$) decrece gradualmente por debajo de la temperatura de Curie T_c . Tal disminución es muy conocida para metales ferromagnéticos tales como hierro y níquel [84 - 85] y muestran una dispersión magnética muy grande en los Rutenatos. Para los compuestos con más dopamiento de Ca ($x \geq 0.7$), no se percibe clara la transición de fase y sólo alguna irreversibilidad se observa en las curvas de magnetización de estos materiales. La desaparición del orden magnético de largo alcance está comúnmente relacionado con la distorsión del octaedro RuO_6 asociado con la renovación parcial o total de Sr por Ca, y la reducción correspondiente del ancho de banda *4d* [82].

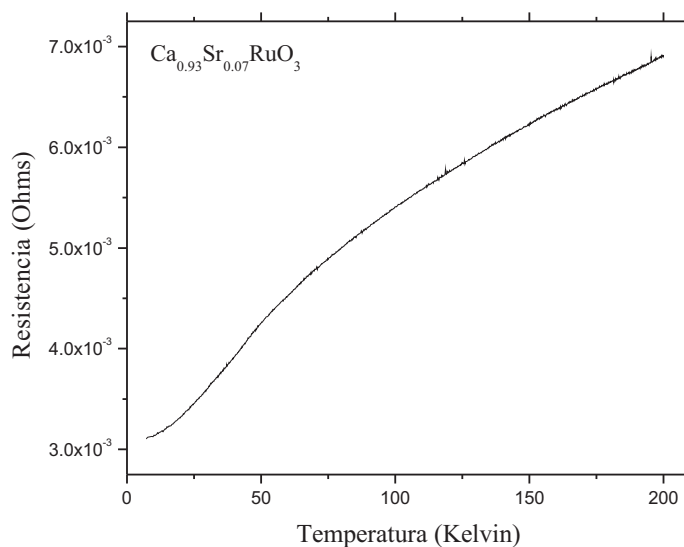


Figura 4.19: Resistencia eléctrica de la Muestra $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$ en función de la temperatura.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.6. RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Los datos obtenidos para la muestra $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$ se tomaron con el incremento de la temperatura de 7 K - 210 K. Se utilizó la técnica de las cuatro puntas con una configuración de línea recta sobre la superficie de la muestra, aplicando una corriente: 1.5 mA. La muestra presenta un comportamiento metálico. Hay un cambio en la pendiente cerca de 50 K, con un valor posible de resistencia residual, en su caso, alrededor de 0.003 ohms.

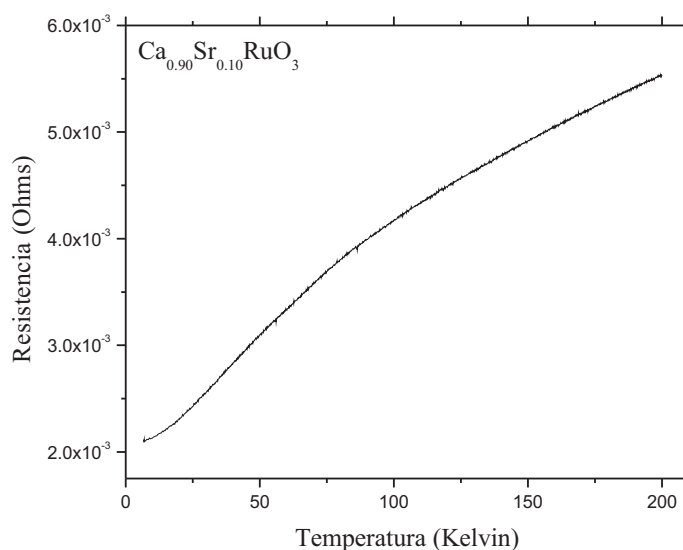


Figura 4.20: Resistencia eléctrica de la Muestra $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$ en función de la temperatura.

Los datos obtenidos para la muestra $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$ se tomaron con el aumento de la temperatura de 7 K - 210 K. Se utilizó la técnica de las cuatro puntas con una configuración de línea recta sobre la superficie de la muestra aplicando una corriente de 1.5 mA. La muestra presenta un comportamiento metálico, con un valor de la resistencia residual posible en torno a 0.002 ohms.

Los datos obtenidos para la muestra $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$ se tomaron con el aumento de la temperatura de 7 K - 210 K. Se utilizó la técnica de las cuatro puntas con una configuración de línea recta sobre la superficie de la muestra aplicando una corriente eléctrica de 1.5 mA. La muestra presenta nuevamente un comportamiento metálico, con un valor de resistencia residual posible en torno a 0.033 ohms.

Las muestras anteriores presentan variaciones en cada uno de sus perfiles, esto se debe a que cada una de ellas tiene una composición estequiométrica distinta. Por lo tanto, podemos observar que la resistencia que presentan las muestras se debe a la composición mayoritaria de Ca, es decir con la sustitución de Ca por el Sr, tenemos una buena conductividad metálica mientras la temperatura de ordenamiento magnético se suprime [82 - 83]. Otra consecuencia importante que puede ocurrir es por la dispersión de portadores, el cual es causada por un incremento aleatorio en sitios de Sr con el incremento en x .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN
4.6. RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

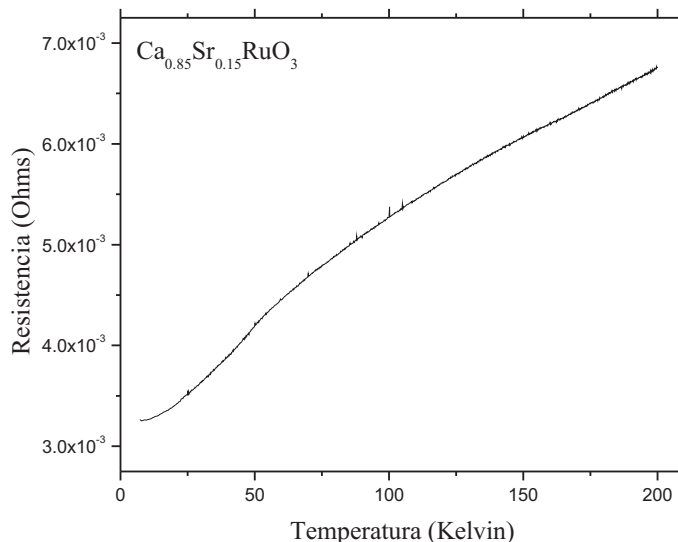


Figura 4.21: Resistencia eléctrica de la Muestra $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{RuO}_3$ en función de la temperatura.

Así entonces el radio iónico de Ca es mas pequeño que el radio iónico de Sr , la sustitución de Ca por Sr introduce una distorsión local inducida en la vecindad de iones de calcio [44]. Sin embargo, para nuestras muestras logramos bajar la resistencia eléctrica a una resistencia menor que la del compuesto de SrRuO_3 con la incorporación de iones de Sr .

Finalmente, en la Figura 4.22 se presentan las resistencias eléctricas del sistema CSRO normalizadas a 210 K. Ya que el factor de conservación y resistencia residual difieren de una muestra a otra, cierta normalización de las resistencias observadas hacen su comparación cualitativa más fácil. Nótese, sin embargo, que las transiciones bruscas alrededor de 150 K en los perfiles de resistencia no se detectaron en las muestras $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$), como la que se presenta en la muestra SrRuO_3 .

Para los casos donde tenemos $x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.7, 0.5, 0.4$., es decir una estequiometría distinta a la reportada en nuestro trabajo, ya se ha realizado por otros autores [48 - 63], donde mencionan sus propiedades eléctricas y magnéticas. Se ha observado que existe un comportamiento metálico.

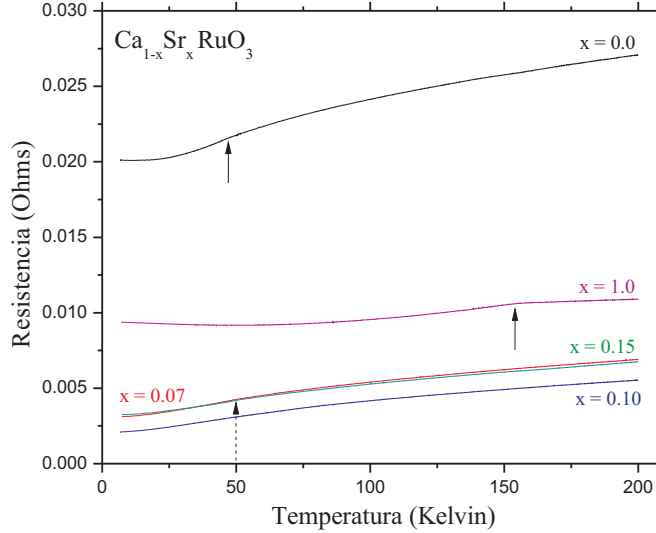


Figura 4.22: Resistencia eléctrica de $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$) en función de la temperatura. Las flechas indican las inflexiones.

4.7. Propiedades magnéticas del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ donde $x = 0.07$ y 0.15

La literatura reporta mediciones magnéticas para los compuestos $CaRuO_3$ y $SrRuO_3$. C. B. Eom, *etal* [9], reportan las mediciones de magnetización en campos de 1 y 25 KOe mediante un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (*SQUID*), utilizando un magnetómetro como función de la temperatura para películas delgadas de $SrRuO_3$ de espesor 1000 Å como se muestra en la figura 4.23. La magnetización es reportada en términos de magnetrón de Bohr (μ_B) por átomo de *Ru*. El momento de saturación es de aproximadamente $1.05 \mu_B$, un valor que es consistente con la literatura. La transición ferromagnética se amplía considerablemente dentro de campos intensos; las mediciones en campos débiles indican una T_c cerca de 140 K, ligeramente inferior a la reportada para materiales en bulto [86] y un material cristalino, 150 a 160 K [87]. Se requiere un gran campo debido a la saturación obtenida para la gran energía de anisotropía, $\sim 10^6$ a 10^7 erg/cm³, reportada para este material. Se ha informado que los órdenes antiferromagnéticos de $CaRuO_3$ con $T_c \sim 110$ K [87]. Este resultado es consistente y puede indicar la ausencia de orden de largo alcance.

Las mediciones magnéticas para las muestras $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, con $x = 0.07$ y 0.15 se realizaron aplicando un campo de magnético de 100 Oe utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) y Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) como se muestra en la figura 4.24. Reportamos la magnetización en función de la temperatura y en nuestro caso se tomó a una temperatura de 10 K. Los valores obtenidos de T_c para las diferentes muestras se encuentran en ~ 164 K, que están muy cerca de los reportados por la literatura [45]. La temperatura de transición de las muestras en 164 K, indican que la concentración de *Ca* es muy baja. Estas muestras presentan este comportamiento debido a que no tenemos sólo una fase, sino que tenemos dos fases $CaRuO_3(1-x) + (SrRuO_3)(x)$, esto explica porque ambas muestras presentan la misma temperatura de transición en ~ 164 K.

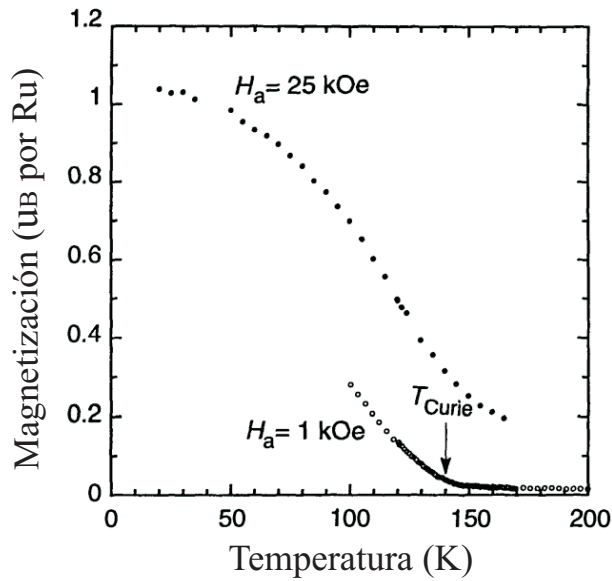


Figura 4.23: Magnetización por unidad de fórmula V vs Curvas de temperatura para una película delgada de $SrRuO_3$ de 1000 \AA , medidas en campos de 1 a 25 KOe en un magnetómetro (*SQUID*).

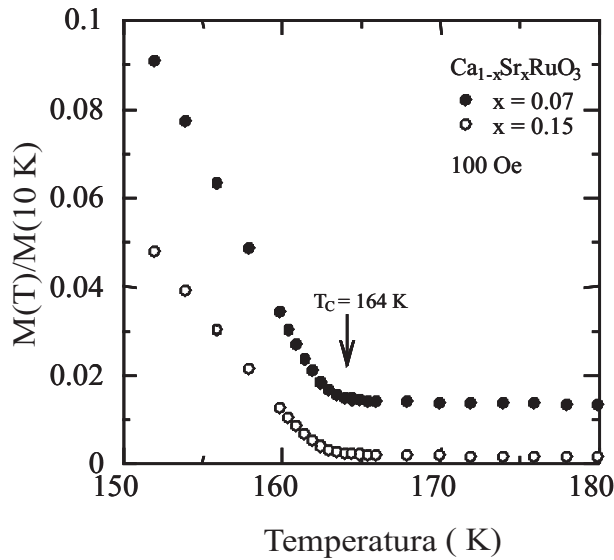


Figura 4.24: Mediciones de Magnetización a $10K$ ($M(T)/M(10K)$) vs Curvas de temperatura para las muestras $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$, con $x = 0.07$ y 0.15 . Las muestras fueron medidas aplicando campos magnéticos de 100 Oe mediante un magnetómetro (*PPMS*).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.7. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ DONDE $x = 0.07$ Y 0.15

Finalmente analizamos la gráfica 4.25 de la muestra $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$ que presenta un digrama de Histeresis. Se midió el Momento magnético (emu) *Vs* Campo magnético (Oe) desde -2000 hasta 2000 Oe. Como tenemos un material ferromagnético, cuando $H = 0$ en la sección 3, todavía hay magnetización $B = B_r$ que se llama inducción y es el estado remanente de la magnetización permanente de la muestra. Cuando $B = 0$, en la sección 4, H tiene un valor de H_c se llama campo coercitivo, que es el campo contrario que debe aplicarse para desmagnetizar la muestra. Si se continúa disminuyendo hasta $H = -H_{max}$, en la Sección 5, y luego se invierte la dirección del cambio en H , llegando a formar una curva cerrada, que se llama histéresis. Esta muestra tiene una magnetización a una temperatura de 10 K, mientras que a 300 K no se presenta el comportamiento de histéresis. Una histéresis estrecha implica una pequeña cantidad de energía disipada y en repetidas ocasiones la inversión de la magnetización. Este material podría ser útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna, donde una histéresis nula que presentan nuestros materiales sería óptima.

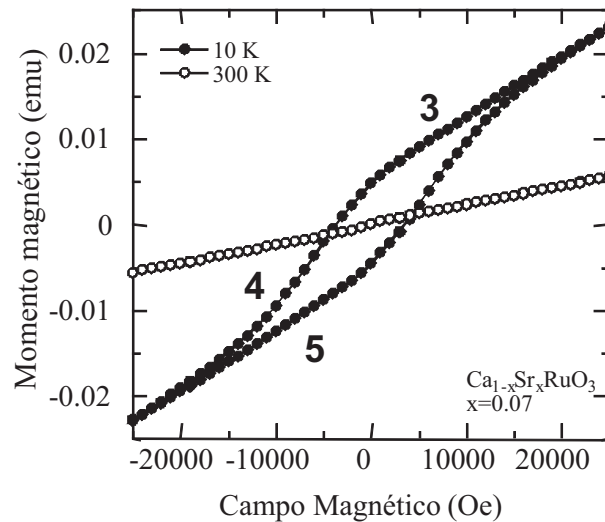


Figura 4.25: Las curvas de Momento magnético (emu) *Vs* Campo magnético (Oe) de la muestra $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se sintetizó el sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ ($x = 0.0, 0.07, 0.10, 0.15$ y 1.0) (*CSRO*) por el método de reacción en estado sólido a presión ambiente, obteniendo una solubilidad hasta $x = 0.15$. Mediante *DRX* observamos que el sistema tiene una estructura policristalina que presenta una fase ortorrómbica. El incremento en los parámetros de red: a , b y c y el volumen (V) de las celdas unitarias de cada uno de los compuestos se logró mediante la incorporación de iones de Sr .

Las micrografías obtenidas por *MEB* de 10 a 50 Kx exhiben una distribución del tamaño de grano cuasi-esférica que varía de 20 a 80 nm . El tamaño de grano de cada muestra depende de la composición estequiométrica en x , los granos tienen diferentes tonos, los cuales pueden corresponder a otras fases no detectadas por *DRX*. Mediante el uso de la microscopia Raman determinamos la intensidad como el perfil de la cada muestra la cual depende de la composición química. Observamos que a medida que incorporamos iones de Sr la intensidad de los picos decrece significativamente, a la vez surgen otros pequeños picos. Además determinamos las frecuencias de los modos de simetría A_g y B_{2g} en el sistema *CSRO*.

De los estudios realizados al sistema *CSRO* mediante mediciones de *FL* a baja temperatura (7 K) observamos que las transiciones para el Ca , Sr y Ru no cambian de posición por efectos de temperatura, pero existen pequeños corrimientos en la posición de las transiciones de Ca , Sr y Ru por efectos de la incorporación de iones de Sr . La más notable observación es que la señal de *FL* es muy intensa, cuando tenemos $CaRuO_3$, pero el incremento gradual de la señal es debido a la incorporación de iones de Sr en el sistema. Por lo tanto, la intensidad de los picos se relaciona con la banda $4d$ que puede ser aun más estrecha en el compuesto $CaRuO_3$ que en el compuesto $SrRuO_3$ porque el enlace $Ca - O$ tiene un carácter más covalente que el enlace $Sr - O$. Tales cambios en las interacciones son observadas a través de un cambio en la composición química.

En las mediciones eléctricas, la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las muestras del sistema *CSRO* no caen a cero, sin embargo, cada una presenta un comportamiento distinto. El comportamiento de la muestra $SrRuO_3$ de 7 K a 155 K presenta un cambio de pendiente que se conoce como efecto Kondo y presenta una transición ferromagnética localizada en 155 K . En nuestra medición, la resistencia alcanza un valor mínimo de 0.00917 ± 0.00001 Ohms alrededor de 50 K , lo que sugiere una temperatura Kondo de 50 K . Por lo tanto, esto nos sugiere que la medición eléctrica puede ser capaz de detectar la transición magnética para esta muestra.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Para la muestra $CaRuO_3$ la medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura presenta un comportamiento metálico. Obtuvimos la resistencia residual (el valor de la resistencia a 0 Kelvin) que es del orden de 0.02010 ± 0.00001 Ohms, según lo determinado por el valor de la resistencia de saturación en el intervalo de 7 - 15 K. Por lo tanto, podemos observar que la resistencia que presenta esta muestra es más alta que la que presenta el compuesto $SrRuO_3$, la cual se debe a la sustitución total por iones de Ca .

Para las muestras del sistema $Ca_{1-x}Sr_xRuO_3$ ($0.07 \leq x \leq 0.15$) con dopamiento de iones de Sr , las resistencias decrecen gradualmente por debajo de la temperatura de Curie T_c . Además, logramos disminuir la resistencia eléctrica por debajo del $SrRuO_3$, aunque no se perciben claras las transiciones de fase y sólo alguna irreversibilidad se observa en las curvas de magnetización de estos compuestos.

Los resultados obtenidos para la muestra $Ca_{0.93}Sr_{0.07}RuO_3$ presenta un comportamiento metálico. Hay un cambio en la pendiente cerca de 50 K, con un valor posible de resistencia residual, en su caso, alrededor de 0.003 ohms.

Los resultados obtenidos para la muestra $Ca_{0.90}Sr_{0.10}RuO_3$ presenta un comportamiento metálico, con un valor de la resistencia residual posible en torno a 0.002 ohms.

Los resultados obtenidos para la muestra $Ca_{0.85}Sr_{0.15}RuO_3$ presenta nuevamente un comportamiento metálico no lineal, con un valor de resistencia residual posible en torno a 0.033 ohms.

De las mediciones eléctricas y magnéticas podemos concluir que todas las muestras dependen de la variación de la temperatura y la composición estequiométrica de iones de Sr . Sin embargo, para las muestras $x = 0.07$ y 0.15 presentan una temperatura de transición T_c a 164 K. Por último, se analiza el diagrama de histéresis de la muestra $x = 0.07$ la cual presenta una magnetización a una temperatura de 10 K, mientras que a 300 K no se presenta el comportamiento de histéresis. Por lo tanto, este material podría ser útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna, donde una histéresis nula sería óptima.

Finalmente, debemos señalar que la composición química de las muestras y el modo de preparación (La técnica de reacción en Estado Sólido o Ruta Cerámica), juegan un papel esencial en la obtención de sus propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y magnéticas. Las pastillas obtenidas presentan propiedades conductoras comparables a las obtenidas mediante otros métodos de crecimiento que son costosos y complicados. Debido a que el costo de la sinterización de nuestras muestras es baja y no se requieren grandes instalaciones, sólo se requiere una cuidadosa preparación de las estequiometrías. Por ello es muy importante, en realizar los crecimientos y caracterizaciones de estos nuevos materiales para nuevas aplicaciones tecnológicas.

Gracias a los resultados novedosos de nuestro trabajo y a los reportes en la literatura, sabemos de la importancia que tienen estos materiales principalmente en sus propiedades magnéticas y de transporte. Como resultado importante obtuvimos muestras metálicas y determinamos sus fases ferromagnéticas por un método con bajo costo.

Bibliografía

- [1] A. Ono, *Jpn J. Phys.* **34**, L1121 (1995).
- [2] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**,R3374 (1997).
- [3] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Physica C* **334**, 141 (2000).
- [4] I. Felner, U. Asaf, *Phys. Rev. B* **57**, 550 (1998).
- [5] I. Felner, U. Asaf, *Physica C* **292**, 97 (1997).
- [6] C. Bernhard, J.L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, Golnik, E. Brücher, R.K. Kremer, D.R. Noakes, C.E. Stronach, E.J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999).
- [7] I. Felner, U. Asaf, C. Godart, E. Alleno, *Physica B* **259-261**, 703 (1999).
- [8] D.R. Pringle, J.L. Tallon, B.G. Walker, H.J. Trodahl, *Phys. Rev. B* **59**, R11679 (1999).
- [9] C.B. Eom, R.J. Cava, R.M. Fleming, J.M. Phillips, R.B. van Dover, J.H. Marshall, J.W.P. Hsu, J. J. Krajewski, and W.F. Peck, Jr., *Science* **258**, 1766 (1992)
- [10] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ikeda, and Y. Bando, *Phys. Rev. B* **54**, R756 (1996)
- [11] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Nature London* **372**, 532 (1994)
- [12] J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Phys. B* **64** , 189 (1986)
- [13] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Haung, Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett* **58**, 405 (1987)
- [14] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, K. Ibe, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **93**, 231 (1988)
- [15] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 937-940 (1988)
- [16] E. V. Antipov, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. J. Capponi, P. Bordet, J. L. Tholence, S. N. Putilin, M. Marezio, *Physica C* **215**, 1 (1993)
- [17] C. W. Chu, Y. Y. Xue, Y. S. Wang, A. K. Heilman, B. Lorenz, R. L. Meng, J. Cmaidalka, L. M. Dezaneti, *Journal of superconductivity* **13**, 679 (2000)
- [18] V. L. Ginzburg, *JETP* **31**, 202 (1956)

- [19] Superconductivity in ternary compounds, edited by M. B. Maple and O. Fisher (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. II.
- [20] H. Eisake, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. K. Mizuhaschi, J. O. Lee, S. Uchida, *Phys. Rev. B* 50, 647 (1994)
- [21] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Phys. Rev B* R3374 (1997)
- [22] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahh, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2774 (1996)
- [23] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, *Nature* 372, 532 (1994)
- [24] G. Gao, S. McCall, J. E. Crow, *Phys. Rev B* 55, R672 (1997)
- [25] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C* 254, 151-158 (1995)
- [26] B. Dabrowski, K. Rogacki, J. W. Koenitzer, K. R. Poepfelmeier, J. D. Jorgensen, *Physica C* 277, 24 (1997)
- [27] M. S. Torikachvili, I. Bossi, J. R. O'Brien, F. C. Fonseca, R. Muchillo, R. F. Jardim, *Physica C* 408-410, 195-196 (2004)
- [28] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brucher, R. K. Kremer., D.R. Noakes., C.E. Stronach., E.J. Ansaldo., *Phys. Rev. B* 59, 14099 (1999)
- [29] K. B. Tang, Q. Yitai, Z. Yadun, Y. Li, C. Zuyao, Z. Yuheng, *Physica C* 259, 168-172 (1996)
- [30] A. C. McLaughlin, J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* 60, 14605 (1999)
- [31] P. Mandal, A. Hassen, J. Hemberger, A. Krimmel, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 65, 144506 (2002)
- [32] A. Vecchione, M. Gombos, C. Tudesco, D. Sist., S. Uthayakumar, S. Pace, *Physica C* 388-389, 391-392 (2003)
- [33] T. P. Papageorgiou, T. Herrmannsdorfer, R. Dinnebier, T. Mai, T. Ernst, M. Wunschel, H. F. Braun, *Physica* 377, 383 (2002)
- [34] D. Z. Wang, H. I. Ha, J. I. Oh, J. Moser, J. G. Wen, M. J. Naughton, Z. F. Ren, *Physica C* 384, 137 (2003)
- [35] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuck, H.-G. Lee, C. L. Chen, M. L. Dezaneti, and C. W. Chu, V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, and V. N. Popov. *Phys. Rev. B* 59, 364 (1999)
- [36] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, Julia M. Phillips, R. B. Van Dover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Science* 258, 1766 (1992)
- [37] L. Antognazza, K. Char, T. H. Geballe, L. L. H. King, and A. W. Seight, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1005 (1993)
- [38] C. L. Chen, Y. Cao, Z. J. Huang, Q. D. Jiang, Z. H. Zhang, Y. Y. Sun, W. N. Kang, L. M. Dezaneti, W. K. Chu, and C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1047 (1997)

- [39] C. L. Chen, Y. Cao, Z. J. Huang, Z. H. Zhang, A. Brazdeikis, Q. D. Jiang, I. A. Rusakova, Y. Y. Sun, W. K. Chu, and C. W. Chu unpublished.
- [40] N. Kolev, C. L. Chen, M. Gospodinov, R. P. Bontchev, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Hadjiev, and M. N. Iliev, *Phys. Rev. B* **66**, 014101 (2002)
- [41] R. Wang, J. Gui, Y. Zhu, and A.R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. B* **63**, 144106 (2001)
- [42] C. B. Eom, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 595 (1989)
- [43] C. B. Eom, *et al.*, *Physica C* **171**, 351 (1990)
- [44] M. Shikano, T. K. Huang, Y. Inaguma, M. Itoh, and T. Nakamura, *Solid State Communications* **90**, 115-119 (1994)
- [45] F. Fukunaga and N. Tsuda, *J. of the Phys. Society of Japan* **63**, 3798-3807 (1994)
- [46] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, and R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **56**, 321 (1997)
- [47] M Daniel, J I Budnick, W A Hines, Y D Zhang, W G Clark and A R Moodenbaugh, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 3857-3869 (2000)
- [48] R. Mathieu, A. Asamitsu, H. Yamada, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, Z. Fang, N. Nagaosa and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 016602-1- 016602-4 (2004)
- [49] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994)
- [50] M. Takizawa, D. Toyota, H. wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **72**, 060404 (2005)
- [51] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishihara, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994)
- [52] A. Kanbayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 108 (1978)
- [53] Ravi Shankar singh y Kalobaran Maiti, *Phys. Rev. B* **76**, 085102 (2007)
- [54] R. S. Singh, P. L. Paulose and K. Maiti, *Solid State Physics (India)* **49**, 876 (2004)
- [55] K. Maiti and R. S. Singh, *Phys. Rev. B* **71**, 161102(R) (2005)
- [56] Jaques I. Pankove, Dover Publications, Inc. *Optical Process in semiconductor*, (1971)
- [57] L. Escobar-Alarcón, Tesis Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México, 1999
- [58] Rosendo Lonzada Morales, "Propiedades Físicas de películas delgadas de CdS en la evolución de la fase cubica a la hexagonal", Tesis Doctorado, B. U. A. P. (1996)
- [59] Mark Fox, Oxford University Press. *Optical Properties Of Solids*, (2007)

- [60] V. García-Vázquez, Neftalí Pérez-Amaro, A. Canizo-Cabrera, B. Cumplido-Espíndola, R. Martínez-Hernández, and M. A. Abarca-Ramírez. *Review of Scientific Instruments*, **72**, 3332-3339, (2001)
- [61] Neftalí Pérez-Amaro, "Sistema para realizar mediciones finas de Resistencia en materiales Superconductores", Tesis Licenciatura, B. U. A. P. (2002).
- [62] Physical Property Measurement System Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual. <http://www.qdusa.com>.
- [63] F. Fukunaga and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn*, **63**, 3798 (1994)
- [64] M.V. Rama Rao, V.G. Sathe, D. Sornadurai, B. Panigrahi, T. Shripathi, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 797, (2001)
- [65] Takeda., Nagata, M., Kobayashi, H., Kanno, R., Kawamoto, Y., Takano, M., Kamiyama, T., Izumi, F., Sleight, A.W., *J. Solid State Chem.*, **140**, 182, (1998)
- [66] R. D. Shannon, *Acta Cris. A* **32**, 751, (1976)
- [67] N. Kolev, C. L. Chen, M. Gospodinov, R. P. Bontchev, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Hadjiev, and M. N. Iliev, *Phys. Rev. B* **66**, 014101 (2002)
- [68] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl>.
- [69] A. Gulino, R. G. Egdell, P. D. Battle and H. Kim *Phys. Rev.* **51**, 6827, (1995)
- [70] P. A. Cox, R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett, and C. C. Naish, *J. Phys. C.* **16**, 6221, (1983)
- [71] A. Callaghan, C. W. Moeller and R. Ward, *Inorg. Chem.* **5**,1572, (1966)
- [72] J. M. Longo, P. M. Raccach and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1327, (1968)
- [73] C. N. R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh and R. A. M. Ram, *J. Solid State Chem.*, **72**, 14, (1988)
- [74] Y. Noro and S. Miyahara, *J. Phys. Soc. Jpn*, **27**, 518 (1969)
- [75] R. J. Bouchard and J. L. Gillson, *Mat. Res. Bull.*, **7**, 873, (1972)
- [76] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, Julia M. Philips, R. B. Van Dover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. *Science* **258**, 1766, (1992)
- [77] P. Khalifah, I. Ohkubo, H. Christen, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **70**, 134426 (2004); Y. S. Lee, Jaejun Yu, J. S. Lee, T. W. Noh, T.-H. Gimm, Han-Yong Choi, and C. B. Eom, *ibid.* **66**, 041104(R) (2002)
- [78] L. Klein, L. Antognazza, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **60**, 1448 (1999)
- [79] K. Maiti, R. S. Singh, and V. R. R. Medicherla, *Europhys. Lett.* **78**, 17002 (2007)
- [80] R. S. Singh, P. L. Paulose, and K. Maiti, *Solid State Physics (India)* **49**, 876 (2004)

- [81] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, and R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **56**, 321 (1997)
- [82] A. Kanbayasi, *J. Phys. Soc. Japan* **44**, 108 (1978)
- [83] F. Fumihiko and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 3798 (1994)
- [84] T. Kasuya: *Prog. Theor. Phys.* **16**, 58 (1956)
- [85] *American Institute of Physics Handbook* (Macgraw-Hill, New York) 2nd ed., Sect 4, P. 13 (1963)
- [86] R. J. Bouchard and J. L. Gillson, *Matter. Res. Bull.* **7**, 873 (1972)
- [87] Akio Kanbayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 108 (1978)