



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

MAGNETISMO EN COMPUESTOS TIPO

"ESCALERA"



EL ESTUDIO DE LA BRECHA DE ESPINES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
FÍSICO

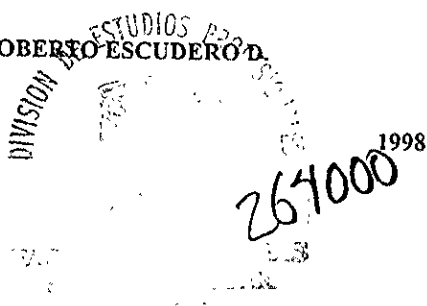
P R E S E N T A :
HUITZILIN YÉPEZ MARTÍNEZ



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

México, D.F.

ASESOR : Dr. ROBERTO ESCUDERO D.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

| Contenido | Pag. |
|--|------|
| Lista de figuras y tablas | ii |
| Introducción | iv |
| Capítulo I Sistemas de baja dimensión tipo escalera. | |
| I.1 Estructuras tipo escalera. | 1 |
| I.2 Propiedades magnéticas de las estructuras tipo escalera | 6 |
| I.3 Estructuras tipo escalera contaminadas con huecos. | 11 |
| Capítulo II Compuestos tipo escalera de dos brazos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ | |
| II.1 El compuesto $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. | 15 |
| II.2 Estructura de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ | 17 |
| II.3 Propiedades de transporte electrónico en los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 20 |
| II.4 Propiedades magnéticas de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 22 |
| Capítulo III Síntesis, caracterización y medidas magnéticas de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ | |
| III.1 Síntesis de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 26 |
| III.2 Identificación de la estructura de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ mediante la difracción de rayos-X. | 28 |
| III.2.1 Determinación de los parámetros de red de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 30 |
| III.3 Medidas magnéticas en los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 31 |
| Capítulo IV Resultados experimentales | |
| IV.1 Determinación de los parámetros de red de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 33 |
| IV.2 Comportamiento magnético de los compuestos del sistema $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 37 |
| IV.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética en los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$. | 38 |
| IV.3 Análisis y discusión. | 46 |
| Conclusiones | 51 |
| Bibliografía | 53 |



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVÉÑMA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Magnetismo en Compuestos Tipo "escalera" $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$: El Estudio de La Brecha de Espines"

realizado por YEPEZ MARTINEZ HUITZILIN

con número de cuenta 9038190-2 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT

Propietario

DR. FRANCISCO MORALES LEAL

Propietario

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ

Suplente

DR. DOROTEO MENDOZA LOPEZ

Suplente

M. EN C. GUSTAVO TAVIZON ALVARADO

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.

Con todo mi amor a mis padres

Enrique y María Felipa

A mis hermanos

Miztli y Tochtli

A

Veronica, Freya, Edgar, José Luis y Oscar

**A la memoria de todos mis seres queridos que desgraciadamente ya
no están conmigo**

Agradecimientos

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. Roberto Escudero D. por todas las facilidades brindadas para la realización de este trabajo, y por todos sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al Dr. Francisco Morales L. por todas las sugerencias y comentarios realizados en la revisión de este trabajo, sin los que éste no se habría terminado.

Al M. en C. Alejandro Durán por ser un gran compañero en todo momento y revisar tan detalladamente el manuscrito original.

A Gerardo Guevara por toda su ayuda para la culminación de este trabajo

A los Drs. Roberto Escudero D. Francisco Morales L. Alipio Calles M. Doroteo Mendoza L. y al M. en C. Gustavo Tavizón A. por haber aceptado ser miembros de jurado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIM-UNAM) por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros del Instituto de Investigación en Materiales.

Al Dr. Enrique Geffroy por todos sus valiosos comentarios y sugerencias.

A todos mis compañeros de la Facultad de Ciencias, que de alguna manera han contribuido a la realización de este trabajo.

A José Antonio Aguilar A. por ser el mejor amigo que he conocido.

A todas las personas que han participado en el desarrollo de mi formación y que por algún motivo he omitido les pido que me disculpen.

Lista de figuras y tablas

| Figuras | Pág. |
|---|------|
| I.1. Estructuras bidimensional, unidimensional y tipo escalera, a) Red cuadrada monoatómica b) Cadena lineal de CuO, c) Estructura tipo escalera de dos brazos, a base de cobre y oxígeno. | 3 |
| I.2 Estructuras tipo escalera; SrCu_2O_3 de dos brazos, y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ de tres brazos, en la figura se han indicado los acoplamientos J' y J , y la posición de los átomos de cobre y oxígeno en las escaleras. | 5 |
| I.3 Diferencia en el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para estructuras tipo escalera de dos brazos, ($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ y SrCu_2O_3) para las que existe una brecha de espines y de tres brazos ($\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$) en la que no existe esta brecha. | 10 |
| Figura I.4.a) Estado base de un par de espines en un peldaño, en una escalera de dos brazos, b) el estado base de par de huecos (pares de carga $-2e$), dentro de un peldaño de esta estructura. | 12 |
| II.1 Estructura del compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ (figura superior), mostrada en el plano a-b, subestructuras que conforman al compuesto (figuras a), b) y c)), mostradas en el plano a-c. | 19 |
| III.1 Difractograma correspondiente al compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ | 29 |
| IV.1 Difractograma del compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, para concentraciones de calcio $x = 0, 1, 2$. | 33 |
| IV.2 Difractograma del compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, para concentraciones de calcio $x = 6, 9, 11$. | 34 |
| IV.3 Parámetros de red en función de la concentración de calcio en los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ | 35 |
| IV.4 Susceptibilidad magnética en los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$. | 39 |
| IV.5 Contribución de Curie-Weiss a la susceptibilidad magnética total a bajas temperaturas en los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$. | 41 |
| IV.6 Susceptibilidad magnética de espín en función de la temperatura para los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$. | 42 |
| IV.7 Gráfica de $\text{Ln}(\chi_s(T) T^3)$ vs T^3 para el compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ | 44 |
| IV.8 Determinación de la brecha de espines para el compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, dentro del intervalo de temperaturas de 35 K a 60 K | 45 |
| IV.9 Gráfica de los valores obtenidos para la brecha de espines de los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, en función de la concentración de calcio. | 46 |

Tablas

| | | |
|------|---|----|
| IV.1 | Parámetros de red y volumen de la celda unitaria en función de la concentración de calcio en los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ | 36 |
| IV.2 | Valores estimados para χ_0 en función de la concentración de calcio. | 39 |
| IV.3 | Valores de la constante de Curie y de la temperatura de Weiss en función de la concentración de calcio en los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ | 41 |
| IV.4 | Valores obtenidos para la brecha de espines en los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, en función de la concentración de calcio. | 45 |

Introducción

El estudio de sistemas que presentan propiedades magnéticas es un tópico de fundamental importancia en la física de la materia condensada.

Los comportamientos magnéticos que se observan en distintos materiales son múltiples y muy dependientes de la dimensión del sistema. En particular, si nos restringimos a las propiedades de sistemas sencillos como compuestos unidimensionales, se encuentra que las propiedades magnéticas son de corto alcance y son debidas casi exclusivamente a interacciones electrónicas. Estas interacciones decaen exponencialmente con la separación de la nube electrónica.

Por otra parte las propiedades magnéticas en dos dimensiones pueden dar lugar a un ordenamiento magnético de cualquier tipo a lo largo de todo el plano.

La presencia del comportamiento magnéticos con características tan diferentes que son dependientes de la dimensión del sistemas, es un comportamiento que no esta totalmente comprendido en la actualidad.

Con el propósito de conocer más acerca de la manera en que estas propiedades cambian tan radicalmente en función de la dimensión, y poder entender el origen de estos procesos, y de otros, últimamente se ha incrementado el estudio un novedoso grupo de sistemas, que se han denominado, compuestos tipo escalera (spin ladders) (1,2), que como su nombre lo indica son estructuras cristalográficas de baja dimensión como las que forma una escalera común y corriente. Las características de estos sistemas se logran cuando se acoplan magnéticamente un número finito de cadenas lineales. Las estructuras tipo escalera, han generado mucho interés debido; a que representan un paso intermedio entre arreglos de una dimensión y de dos dimensiones, y que pueden ser estudiados de manera teórica con gran exactitud.

Para estos sistemas, cuando están formados fundamentalmente por átomos de cobre y oxígeno, teóricamente se ha encontrado la posibilidad de que presenten superconductividad debido a un acoplamiento exclusivamente electrónico, esto es; en este proceso el apareamiento electrónico para la formación de pares de Cooper no estaría mediado por las vibraciones cuantizadas de la estructura cristalina, como sucede generalmente en muchos materiales superconductores. El estudio de este proceso y otros fenómenos es una gran motivación por la cual el estudio se vuelve de fundamental importancia actual (2,7,8).

Los resultados de estos estudios (7,8,16) mostraron la posibilidad de que las escaleras presenten un ordenamiento magnético inusual en los "peldaños" de éstas, dependiendo de que las escaleras tengan un número par o impar de "brazos". Si éste es par entonces podrá existir una brecha en el espectro de excitaciones magnéticas, que se ha denominado brecha de espines.

El trabajo que aquí se presenta, ha consistido en la preparación de los compuestos $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, mediante reacción al estado sólido y el análisis de sus propiedades magnéticas para distintas concentraciones de calcio, $x = 0, 1, 2, 6, 9$ y 11 . El propósito fue determinar la evolución de la brecha de espines asociada con las escaleras de dos brazos de Cu_2O_3 , conforme varía el contenido de calcio.

La determinación de la evolución de la brecha de espines en función del contenido de calcio se realizó a partir de mediciones de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Estas se realizaron en un intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 4 K .

El trabajo se encuentra estructurado de la manera siguiente:

En el capítulo I se presentan los aspectos más importantes relacionados con la estructura cristalina, las propiedades magnéticas y de transporte electrónico; poniendo especial énfasis en las estructuras formadas con cobre y oxígeno.

En el capítulo II se presenta una revisión de las propiedades estructurales, de transporte electrónico y magnéticas de los compuestos $Sr_{1+x}Ca_xCu_{24}O_{41}$; que presentan la ventaja en comparación con otras escaleras de ser las únicas que pueden ser sintetizadas a presión atmosférica.

En el capítulo III se presentan los diferentes procedimientos experimentales utilizados. Se destaca el proceso de síntesis y la caracterización estructural por difracción de rayos-X, así como técnica empleada para la realización de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

En el capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos. En estos se mencionan las propiedades estructurales y magnéticas que presentan los compuestos, se discute la influencia del calcio en el sistema. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas, incluyendo en la parte final algunos comentarios concernientes con la realización de trabajos futuros.

Capítulo I.

Sistemas de Baja Dimensión Tipo Escalera

I.1 Estructuras tipo escalera.

Los materiales superconductores de alta temperatura crítica, pertenecen a la familia de compuestos cerámicos con estructura ortorrómbica o tetrahedrales y tienen grandes similitudes entre sí. Por ejemplo, los bloques básicos que conforman la estructura general de los compuestos son estructuras perovskitas, los átomos que forman los compuestos son generalmente de cuatro tipos: tierra raras o lantánidos, metales alcalino térreos, y cobre, y oxígeno, aunque también mercurio, talio y plomo entran en la formación de algunos compuestos. También poseen en común subestructuras de varios tipos; las más notables son planos y cadenas de cobre y oxígeno, como en el caso del sistema $\text{Re}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (1). Dichas subestructuras juegan un papel muy importante en los procesos electrónicos que se generan en estos materiales; i.e: la conducción eléctrica, superconductividad, transporte electrónico anómalo, efecto Hall también anómalo, termopotencia, pseudogap en el estado normal, etc. ¿Cómo se generan estos fenómenos físicos?. Actualmente no son muy bien comprendidos y sin duda requieren mayor investigación tanto desde el punto de vista teórico como desde el punto de vista experimental. Cabe mencionar sin lugar a dudas que el estudio de las propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales de la familia de los cupratos, ha tenido un desarrollo muy importante en los últimos años, pero todavía se necesita mayor profundidad en estos estudios. Desde este punto de vista un aspecto importante radica en estudiar los procesos físicos que ocurren en las subestructuras mencionadas, pues se piensa que la serie de procesos físicos que generan el proceso de superconductividad se realizan en los planos, que de alguna forma se acoplan con los otros constituyentes del sistema. Desde este punto de vista, un aspecto importante para estudiar y probablemente el más simple, se puede encontrar al estudiar los procesos que suceden en las cadenas. En particular se piensa que cadenas acopladas (de Cu y O_2) en forma de estructuras tipo escalera pudieran dar lugar a fenómenos interesantes relacionados con magnetismo y con superconductividad (2, 3). Vale la pena mencionar que desde el punto de vista teórico este problema puede ser atacado con relativa

simplicidad, usando un hamiltoniano tipo Heisenberg, acoplado con dos integrales de intercambio (1-3). De lo anterior es claro que el estudio de estos sistemas denominados tipo escalera (2), que pueden consistir en dos o más cadenas acopladas, formando escaleras de número par o impar de brazos, ha generado interés tanto teórico como experimental. Otra de las razones es que representan un paso intermedio entre las cadenas lineales antiferromagnéticas de espín total $S=\frac{1}{2}$ y las redes cuadradas (Fig. I.1). Hasta ahora se ha encontrado que teóricamente existen diferencias en comportamiento físico si las escaleras tienen un número par o impar de brazos. En particular diferencias notables existen en su comportamiento magnético.

En la figura I.1. se muestran tres diferentes estructuras de baja dimensión, en la figura I.1.a se muestra una red cuadrada monoatómica representativa de un arreglo de dos dimensiones (2D), en la I.1.b una cadena lineal de CuO (1D) y en la I.1.c una escalera de dos brazos a base de cobre y oxígeno.

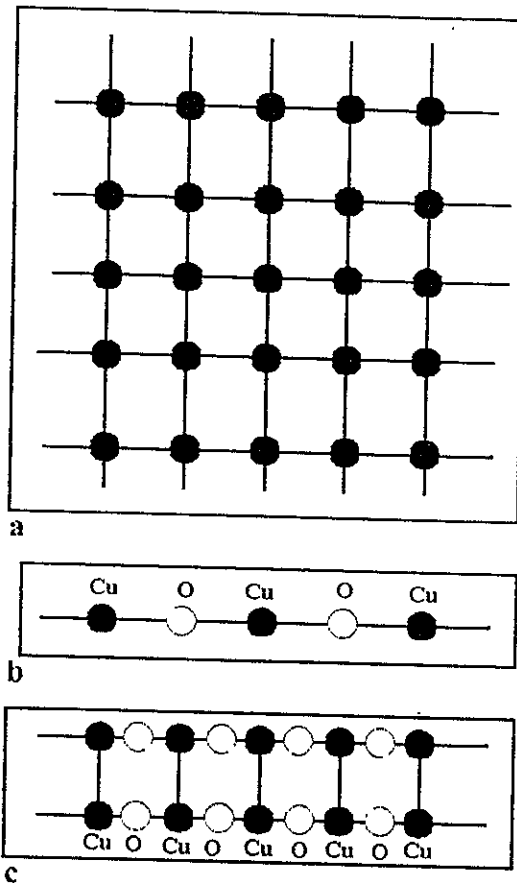


Figura I.1. Estructuras bidimensional, unidimensional y tipo escalera, a) Red cuadrada monoatómica b) Cadena lineal de CuO, c) Estructura tipo escalera de dos brazos, a base de cobre y oxígeno.

Desde que se inició el estudio de las estructuras tipo escalera, se prestó un interés particular por estudiar aquellas que pertenecieran a la familia de los cupratos, obviamente pensando en una posible relación con los materiales superconductores de alta temperatura crítica (2). El acoplamiento magnético que enlaza a las cadenas da origen a la formación de los peldaños, en estos se encuentra un átomo de oxígeno, de manera que en cada peldaño se encuentran dos átomos de cobre en los extremos y un átomo de oxígeno entre ellos; mientras que los brazos de la escalera se encuentran formados por las cadenas lineales de cobre y oxígeno. Además el número

de brazos que poseen puede ser incrementado acoplando más cadenas entre sí. Lo anterior se logra al incrementar la interacción magnética entre cada una de las cadenas (4). Este acoplamiento magnético es de tipo antiferromagnético y posee una constante de acoplamiento $J' > 0$ a lo largo de los peldaños y $J > 0$ a lo largo de los brazos. El acoplamiento tiende a colocar a los espines de los electrones de los átomos de Cu que no se encuentran acoplados, en direcciones opuestas a lo largo de los peldaños, debido a interacciones de carácter antiferromagnético entre cadenas que forman los brazos, la interacción es a 180° entre cadenas y es mediada por átomos de oxígeno que se encuentra entre los átomos de cobre en los peldaños. Estas interacciones antiferromagnéticas, por tanto, dará origen a la formación de pares de espín, con espín total igual a cero ($S=0$) (2).

Cada uno de estos peldaños tendrá una interacción muy débil con los otros peldaños y en una buena aproximación puede considerarse que el estado de mínima energía en este tipo de sistemas será el de un estado de espín singulete, en el que todos los espines se encontraran acoplados dentro de los peldaños de la estructura (1). Dos comportamientos interesantes se generan si la relación entre acoplamientos, $\alpha=J/J'$ es mayor o menor que la unidad. Hasta aquí los aspectos teóricos descriptivos sobre el análisis del problema.

Los primeros conocimientos de estructuras del tipo escalera, surgieron en el año de 1988. Cuando investigadores en superconductores de alta temperatura encontraron impurezas de tipos desconocidos al sintetizar compuestos superconductores a base de cobre y oxígeno. El análisis subsecuente de esas impurezas llevo a la conclusión de que las estructuras encontradas tenían formas de cadenas acopladas entre ellas. Actualmente dos son los compuestos basados en cobre y oxígeno en donde más estudios se han realizado ; los compuestos del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, y $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$.

En la figura (I.2) se muestran de forma esquemática las escaleras de dos y tres brazos formadas por: SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. En esta figura, los puntos negros representan los átomos de cobre y los vértices de los cuadrados representan átomos de oxígeno.

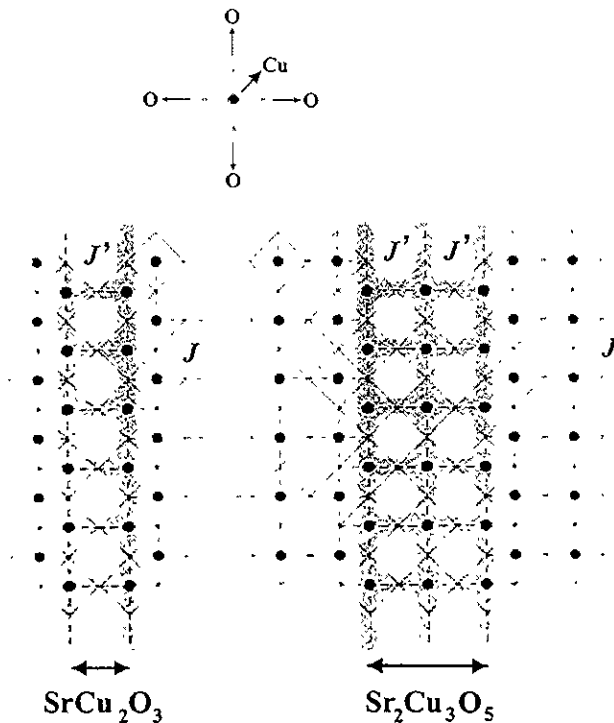


Figura I.2 Estructuras tipo escalera; SrCu_2O_3 de dos brazos, y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ de tres brazos, en la figura se han indicado los acoplamientos J' y J , y la posición de los átomos de cobre y oxígeno en las escaleras.

El tipo de configuración en estas estructuras posee una coordinación local de celdas de CuO_4 , que también se encuentra presente en todos los superconductores cerámicos de alta temperatura crítica (6). Sin embargo, en estos últimos la configuración local de CuO_4 presente en los planos de cobre y oxígeno es tal, que un átomo de cobre se encuentra localizado en el centro de un cuadrado y en cada una de las esquinas de este cuadrado se encuentran los cuatro átomos de oxígeno. Esta configuración local se repite a lo largo de todo el plano de cobre y oxígeno, mientras que la configuración local de CuO_4 en las escaleras es tal, que aunque el átomo de cobre se encuentra de nuevo en el centro con respecto a los cuatro átomos de oxígeno, estos cuatro átomos no llegan a formar completamente un cuadrado (4), ya que uno de los cuatro átomos de oxígeno se encontrará localizado en la escalera adyacente (Fig. I.2).

Con base en lo anterior, se puede observar que en las estructuras escalera de Cu_2O_3 , existe la

posibilidad de que las propiedades físicas y químicas, difieran radicalmente de aquellas propiedades físicas y químicas observadas en los materiales superconductores y que pudieran deberse, principalmente, a las posiciones específicas en que se encuentran los átomos de cobre y oxígeno en estos materiales.

I.2 Propiedades magnéticas de las estructuras tipo escalera.

Además de las semejanzas y diferencias estructurales entre los superconductores cerámicos de alta temperatura crítica y algunas de las estructuras tipo escalera, el estudio de las propiedades físicas y químicas de estas estructuras, ha generado un gran interés debido a que teóricamente se encontró que en estos sistemas era posible conocer de forma exacta los estados físicos permitidos en los que puede encontrarse el sistema (7), y por tanto las propiedades físicas y químicas podrán calcularse con gran exactitud.

Una de las predicciones teóricas que más interés ha generado al estudiar estos sistemas, es la existencia de una brecha de energía en el espectro de excitaciones magnéticas, ésta se ha denominado como brecha de espines Δ , y teóricamente no presentará dependencia con la temperatura (7).

La presencia de esta brecha prohibida en estos sistemas se reflejará en una disminución exponencial de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a bajas temperaturas (2,5).

Estudios recientes (8) han mostrado que esta brecha se encuentra presente en este tipo de sistemas dependiendo del número de brazos de la escalera. Si éste es par; existirá la brecha de espines. En cambio, si el número es impar no existirá brecha y su comportamiento magnético sería similar al de una cadena lineal de espín $S=1/2$ (9).

Es importante señalar que las predicciones teóricas sobre las propiedades magnéticas de estos sistemas involucran a todos los sistemas o compuestos con una estructura de este tipo y no únicamente a escaleras basadas en cupratos.

La existencia de la brecha de espines en las escaleras con número par de brazos, es debida a que su estado base en el espectro de excitaciones magnéticas, corresponde a uno en el que todos los espines de los electrones de los átomos de Cu se encuentran acoplados en un estado de espín total

$S=0$, por lo que sería necesario gastar cierta cantidad de energía para llevar a estos sistemas a su primer estado excitado. Por otra parte, debido a que el estado base en el espectro de excitaciones magnéticas en las escaleras con un número impar de brazos puede tomar un valor arbitrario distinto de cero, o inclusive cero, el sistema puede ser colocado en un estado excitado al aplicársele una energía de magnitud arbitraria, por lo que en estas estructuras no existirá una brecha prohibida en el espectro de excitaciones magnéticas.

Los primeros estudios teóricos (7-9) sobre propiedades físicas de las escaleras, fueron realizados partiendo de la generalización del hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = J \sum_{i,j} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (1.2.1)$$

para sistemas de espín $S=1/2$, en dos dimensiones (2D) y considerando interacciones únicamente entre primeros vecinos ($\langle i, j \rangle$) donde también se ha considerado el caso límite en que la constante de acoplamiento antiferromagnética (AF) a lo largo de los peldaños denotada por $J' > 0$ fuera mucho mayor que la constante de acoplamiento $J > 0$ a lo largo de los brazos de estas estructuras, ver figura (1.2).

En este límite, en donde $J' \gg J$, el estado base de una escalera con un número par de brazos corresponde a un estado de espín total $S=0$, ya que en cada uno de los peldaños, los espines de los electrones de los átomos de Cu de los extremos de los peldaños, se encuentran acoplados en direcciones opuestas formando un singulete con espín total $S=0$.

Otro de los resultados obtenidos para este caso límite (9), es el hecho de que el valor mínimo de esta brecha Δ , sería igual a: $\Delta_{\min} = J' - J$ que aún es muy grande y positivo. Por lo que bajo estas consideraciones los peldaños se encuentran prácticamente aislados, ya que en este límite las interacciones entre los espines de los átomos de cobre a lo largo de los brazos decaen exponencialmente con la distancia entre los peldaños. Por otra parte en el límite, $J'/J \rightarrow 0$ los resultados teóricos mostraron que las cadenas tienden a desacoplarse, dejando a éstas en un estado de espín total $S=1/2$. Para relacionar el comportamiento entre estos dos límites se ha propuesto que la brecha debe disminuir conforme disminuye el acoplamiento J' .

Posteriormente se encontró (9) que la brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas, sería nula únicamente cuando $J/J' = 0$ de tal forma que $\Delta \geq 0$ para todos los

acoplamientos J' y J , incluyendo el valor $J'/J \approx 1$, que corresponde a las escaleras que se han encontrado. Los cálculos numéricos para la brecha de espín (9), mostraron que para el caso $J=J'$, el tamaño de la brecha será $\Delta \approx 0.5J$. Recientemente cálculos más detallados han mostrado (10), que para el caso $J=J'$, $\Delta=0.504J$.

Cuando los acoplamientos magnéticos son tales que $J=J'$, existen interacciones antiferromagnéticas (AF), de corto alcance en los brazos y en los peldaños, pero inclusive para estos acoplamientos las interacciones antiferromagnéticas en los peldaños, son considerablemente mayores en comparación con las presentes en los brazos (10), mostrando que en los sistemas encontrados, el estado base del sistema se encontrará dominado por los singuletes formados en estos.

La presencia de una brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas en las estructuras de interés (11), se mostraría en el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para ésta se presentará un máximo a una cierta temperatura (T_{max}), y posteriormente la susceptibilidad magnética disminuirá exponencialmente hasta anularse a una temperatura diferente de cero. Esta susceptibilidad magnética debida a las escaleras comúnmente se denomina como susceptibilidad de espín χ_s , ya que este comportamiento es debido al acoplamiento de los espines a lo largo de los peldaños.

Esta susceptibilidad de espín se ha encontrado (12,13) que puede ser expresada en función de la temperatura, para temperaturas menores que T_{max} , mediante la siguiente expresión:

$$\chi_s(T) = \frac{\alpha}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\Delta}{T}} \quad (1.2.2)$$

En donde T es la temperatura, α es una constante de proporcionalidad y Δ la brecha de espines, expresada en grados Kelvin.

Para altas temperaturas ($T \geq T_{max}$), la susceptibilidad magnética asociada a las escaleras con un número par de brazos, presenta un comportamiento de tipo Curie-Weiss (13):

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.2.3)$$

en donde C es la constante de Curie y θ es la temperatura de Weiss.

Experimentalmente, se ha corroborado la existencia de la brecha de espines, mediante la medición de la susceptibilidad magnética en el compuesto tipo escalera de dos brazos $SrCu_2O_3$.

Por otra parte en el compuesto de tres brazos, $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, no se observó esta brecha (5), y sólo presentó una disminución en la susceptibilidad hasta un cierto valor conforme $T \rightarrow 0$.

También se ha observado la presencia de esta brecha en el compuesto de dos brazos $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (11,14) (Fig 1.3).

En la figura 1.3 podemos observar los resultados obtenidos (5,11) para la susceptibilidad magnética de espín en los compuestos $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Las escaleras $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (figura 1.3.a), SrCu_2O_3 (figura 1.3.b), de dos brazos, y la escalera $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, (figura 1.3.c) de tres brazos. La susceptibilidad magnética de espín, para aquellas de dos brazos, se ajustó a la ecuación (1.2.2) (5,12,13), observándose una disminución de tipo exponencial a bajas temperaturas, anulándose a una temperatura distinta de cero; indicando la existencia de una brecha de espines. Para la susceptibilidad del compuesto de tres brazos, ésta tiende a un cierto valor diferente de cero conforme la temperatura tiende a cero, indicando la ausencia de una brecha de espines en su espectro de excitaciones magnéticas.

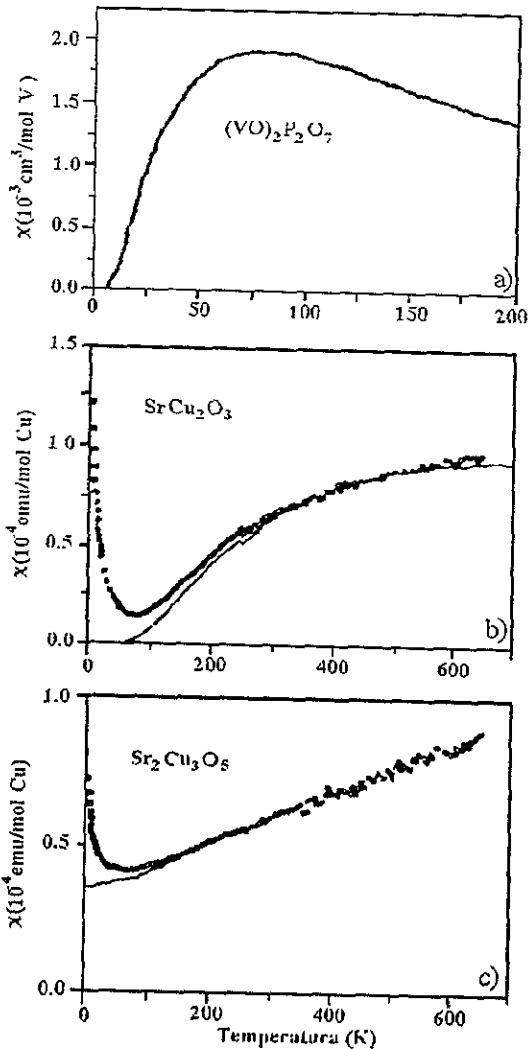


Figura 1.3 Diferencia en el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para estructuras tipo escalera de dos brazos, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ y SrCu_2O_3 para las que existe una brecha de espines y de tres brazos ($\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$) en la que no existe esta brecha.

Como puede observarse, las propiedades magnéticas que teóricamente se han predicho para las estructuras con un número par e impar de brazos se han verificado experimentalmente, generando aún más interés por continuar con el estudio de las propiedades físicas y químicas de estos sistemas.

I.3 Estructuras escalera contaminadas con huecos.

En vista de los resultados reportados (5,11-13), para las propiedades magnéticas de las escaleras, que corresponden a aquellas propuestas teóricamente, se ha generado mucho interés por estudiar otras propiedades electrónicas. Una de las propiedades, que más se ha estudiado recientemente es el transporte electrónico cuando son contaminadas con huecos (portadores de carga positiva (+e)). Los primeros resultados que se obtuvieron al estudiar el transporte electrónico fueron de carácter teórico. En estos estudios se encontró que estos sistemas al ser contaminados con huecos (+e), podrían mostrar propiedades superconductoras cuando el número de brazos fuera par (15).

Si bien no todos los sistemas experimentales, reales, tipo escalera forman parte de la familia de los cupratos, los que pertenecen a esta familia poseen un interés adicional, puesto que al ser contaminados con átomos a nivel de impureza, se logra el incremento de la densidad de portadores; en este caso de huecos, cambiándose por tanto las características físicas del compuesto.

Al estudiar el comportamiento de los huecos en las estructuras con un número par de brazos, primero se consideró el caso límite $J' \gg J$, para el que se encontró que los huecos añadidos tenderían a formar pares de carga (+2e) dentro de un mismo peldaño (6). La formación de estos pares de carga puede observarse esquemáticamente en la figura I.4. Estos pares de carga se encuentran en un estado de espín total $S=0$ y con cantidad de movimiento total también igual a cero, dando como resultado un acoplamiento muy fuerte entre los huecos, disminuyendo drásticamente su interacción con la escalera.

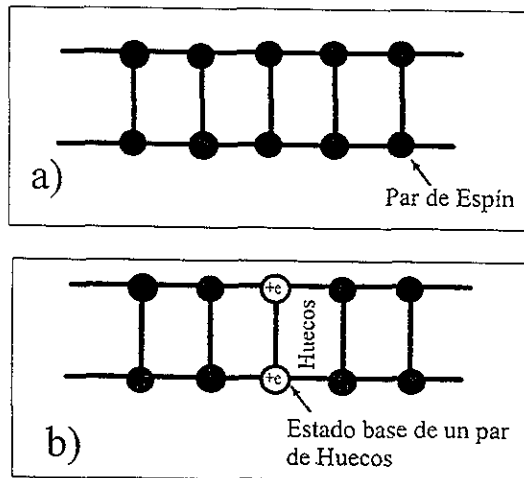


Figura I.4.a) Estado base de un par de espines en un peldaño, en una escalera de dos brazos, b) el estado base de par de huecos (pares de carga $+2e$), dentro de un peldaño de esta estructura.

Cálculos numéricos posteriores (15) muestran que conforme el cociente J'/J se aproxima a 1, la formación de pares de huecos aún podría presentarse.

Debido a que estos pares prácticamente no interaccionan con la estructura y pueden desplazarse con gran libertad dentro de la misma, podría esperarse que estas escaleras mostraran un comportamiento superconductor.

La formación de pares de huecos, se encontró, tendría su origen debido a que el estado de mínima energía de las escaleras con un número par de brazos corresponde a uno con el mayor número de espines en un estado $S=0$ dentro de los peldaños. Al introducir huecos (+c) en éstas, un primer hueco destruiría en un peldaño un par de espín, y al añadir un segundo hueco a la estructura se destruiría en algún otro peldaño otro par de espín, pero en el estado de mínima energía se acoplan el mayor número de espines en pares con $S=0$, por lo que los huecos que inicialmente pueden ser introducidos en peldaños distintos de la estructura serán confinados y acoplados en pares en un solo peldaño (2).

Cada par de huecos dentro los peldaños presentará una interacción atractiva, semejante a aquella presente entre los pares de carga responsables de la superconductividad. La formación de pares de carga positiva en las escaleras será debida a un mecanismo exclusivamente electrónico (2).

Una vez que estos huecos se han acoplado en pares dentro de los peldaños, no necesariamente se

encontraran fijos en los peldaños, existiendo la posibilidad de que se desplacen dentro de la estructura, por lo que se esperaría que aquellas estructuras con un número par de brazos presenten superconductividad cuando el número de huecos acoplados en pares sea elevado (15).

Mediante varios modelos y métodos numéricos se ha encontrado la posibilidad de que las escaleras con un número par de brazos puedan presentar superconductividad cuando el número de pares de huecos es elevado. Algunos de los modelos empleados para el estudio de las propiedades magnéticas y de transporte electrónico han permitido conocer el comportamiento de los espines y huecos dentro de estas estructuras con gran detalle. Con estos modelos se ha encontrado la existencia de la brecha de espines y la formación de pares de carga positiva en escaleras con un número par de brazos, dentro de estos modelos se encuentran los modelos, t-J y de Hubbard (10,15-17).

El modelo de Hubbard puede expresarse mediante el siguiente hamiltoniano:

$$H = -t \sum_{i,\lambda,s} \left(\hat{c}_{i,\lambda,s}^+ \hat{c}_{i,\lambda+1,s} + hc \right) - t_{\perp} \sum_{i,s} \left(\hat{c}_{i,1,s}^+ \hat{c}_{i,2,s} + hc \right) + U \sum_{i,\lambda} \hat{n}_{i,\lambda,\uparrow} \hat{n}_{i,\lambda,\downarrow} \quad (1.3.1)$$

en donde t es el intercambio de portadores de carga a lo largo de las cadenas para una sola partícula, t_{\perp} el correspondiente entre las cadenas vecinas, U es la interacción coulombiana entre los portadores de carga, que se ha encontrado que resulta ser atractiva. Los operadores $\hat{c}_{i,\lambda,s}^+$ y $\hat{c}_{i,\lambda,s}$, crean y destruyen, respectivamente electrones con espín s en la posición i del brazo λ en la escalera, $\hat{n}_{i,\lambda,s}$ es el número de ocupación para electrones de espín s en la posición i del brazo λ de la estructura y hc denota a los operadores hermiticos conjugados en cada sumatoria (16).

Con la ayuda de este modelo, al estudiar las escaleras con un número par de brazos, los resultados analíticos y numéricos (16), mostraron que en estas estructuras existirá una brecha prohibida en el espectro de excitaciones magnéticas, y cuando algunos huecos se introducen en ellas, estos formarían pares de carga positiva en los peldaños, debida a una atracción coulombiana entre los huecos.

Para el caso de las escaleras con un número impar de brazos, se encontró que la formación de pares de huecos no tendría lugar, debido a que en estas escaleras el estado de mínima energía no da origen al acoplamiento de pares de espín con $S=0$, por lo que los huecos introducidos en éstas podrán encontrarse en cualquier lugar de estas estructuras.

Estudios posteriores sobre las escaleras con un número par de brazos, en los que se han utilizando

numerosos modelos y técnicas numéricas, revelaron que los pares de huecos formados dentro de las escaleras se encontrarán acoplados en un estado muy semejante al tipo "d" observado en los pares de carga responsables de la superconductividad en los compuestos de alta temperatura crítica (18). Este acoplamiento podría observarse inclusive en el caso en que los pares de huecos se formen en estas estructuras, cuando los acoplamientos magnéticos son isotrópicos ($J' \approx J$).

Hasta la fecha se han obtenido varios compuestos tipo escalera, contaminados con huecos (19,20) para los que no se ha observado superconductividad. En las estructuras con un número par de brazos, cuando se encuentran a presión atmosférica, no se ha establecido, si los huecos añadidos a éstas llegan a formar pares dentro de las mismas. Sin embargo en el compuesto tipo escalera de dos brazos, $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, se observó superconductividad a 12 K cuando éste se encuentra sometido a una presión de 3 GPa. En este compuesto no se ha podido establecer si la superconductividad observada corresponde a un acoplamiento electrónico entre huecos, dentro de las escaleras de este compuesto (21).

Es importante señalar que estas estructuras, teóricamente se han considerado como estructuras aisladas, pero experimentalmente las estructuras de este tipo que se han logrado sintetizar, se ha encontrado que están acopladas con otras subestructuras, como pueden ser otras escaleras; cadenas lineales o subestructuras de otro tipo, que al acoplarse entre sí forman la estructura tridimensional de los compuestos encontrados.

De lo anterior es de esperar que algunas de las propiedades físicas y químicas que han sido predichas teóricamente para las escaleras no puedan ser corroboradas de forma experimental de una manera directa, debido a la existencia de otras interacciones adicionales entre las escaleras con otras escaleras, o de ellas con otro tipo de subestructuras que podrían entrar en competencia con las interacciones que tienen lugar dentro de las escaleras.

Capítulo II.

Compuestos con Estructura de Escalera de Dos Brazos $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$

II.1 El compuesto $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$

A la fecha se ha encontrado que la preparación de compuestos con subestructuras de tipo escalera es de gran dificultad. Algunos de estos sistemas requieren técnicas de preparación de alta presión, como en el caso de los compuestos $SrCu_2O_3$, $Sr_2Cu_3O_5$, $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5}$, obviamente introducir impurezas que generen exceso de huecos, también resulta por tanto de gran dificultad. Sin embargo, otra familia de compuestos con fórmula química: $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, que son estructuras con subestructuras escaleras de dos brazos, se ha encontrado que su síntesis química es de relativa facilidad y también la contaminación con varios tipos de impurezas.

El compuesto puro; $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, contiene varias escaleras de Cu_2O_3 dentro de su estructura cristalina, posee una estructura muy complicada, debido a que se encuentra formado mediante el acoplamiento de tres tipos diferentes de subestructuras: cadenas de CuO_2 , escaleras de Cu_2O_3 , y capas de átomos de estroncio.

El compuesto $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ tiene los parámetros de red siguientes: $a=11.459 \text{ \AA}$, $b=13.368 \text{ \AA}$ y $c=3.931 \text{ \AA}$, sin embargo una caracterización completa hasta la fecha no ha sido realizada, debido a que esta estructura cristalina comúnmente presenta deficiencias estequiométricas en el contenido de oxígeno (26-28).

Para este compuesto ha sido posible sustituir los átomos de Sr y de Cu por otros tipo de átomos, por ejemplo, los átomos de Sr se han sustituido por átomos de Y, Ba, Ca, y La (20,22,23), mientras que los átomos de Cu se han substituido con átomos de Co (24). Al contaminarlo con cantidades pequeñas de esos átomos (impurezas), se han obtenido varios sistemas, dentro de los que podemos mencionar; al $(Sr_{0.4}Ca_{0.6})_{14}Cu_{24-x}Co_xO_{41}$, $Sr_{14-x}B_xCu_{24}O_{41}$, en este último $B = Ca, Ba, La$ e Y , y el compuesto $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$. Estos compuestos presentan propiedades magnéticas y de transporte electrónico muy variadas dependiendo del tipo de átomo añadido (20-23). Por ejemplo, en la serie de compuestos isoestructurales que se forman con $Sr_{14-x}B_xCu_{24}O_{41}$, en donde

B=Ca y Ba, las propiedades magnéticas y de transporte electrónico de estos dos sistemas difieren radicalmente entre sí conforme aumenta el contenido de estos átomos en la estructura (25).

Para el caso de los compuestos con impurezas de bario, se observa que al incrementar la concentración de bario la resistividad eléctrica en función de la temperatura aumenta, en comparación al compuesto puro $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Por otra parte en los compuestos contaminados con calcio, la resistividad eléctrica en función de la temperatura, disminuye al aumentar la contaminación (25).

La disminución observada de la resistividad eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, al aumentar el contenido de calcio, se explica, debida al incremento del número de huecos en las escaleras; la cual da lugar a una transición del tipo aislante-metal que se observa tanto en el comportamiento de la resistividad eléctrica como en el poder termoeléctrico (20,25).

Cabe aclarar que en ningún compuesto de este tipo se ha observado hasta ahora, una transición al estado superconductor. Sin embargo, si se observa superconductividad cuando alguno de estos compuestos se someten a altas presiones hidrostáticas.

En particular en el compuesto con estequiometría $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, se presenta una transición al estado superconductor con $T_c = 12 \text{ K}$ (21), cuando éste se somete a presiones del orden de 3 a 4.5 GPa.

La superconductividad observada en esta estequiometría en el compuesto ha generado diversos estudios de las propiedades magnéticas y de transporte electrónico en el sistema en general $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Los estudios están encaminados a determinar si el efecto de las altas presiones que ocasionan superconductividad es debida o no a una transformación estructural en el compuesto $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (3,22).

Los estudios realizados con resonancia magnética nuclear (RMN) y dispersión de neutrones (31,32), sugieren la presencia de la brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas, la cual corresponde a las estructuras tipo escalera. También se ha encontrado que los valores de Δ , no presentan dependencia con la temperatura, concordando con los resultados teóricos (7).

Por otra parte en los compuestos $(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1-x}\text{Cu}_{24-x}\text{Co}_x\text{O}_{41}$, se ha observado una transición de aislante a metal a concentraciones de cobalto ($x(\text{Co}) \approx 4.0$), cuando se han sintetizado a altas presiones de oxígeno(24).

Hasta ahora en estos sistemas, no se ha determinado en que subestructura se encuentran

localizados el mayor número de huecos. También se ha encontrado que para todas las concentraciones de Co la brecha de espines sigue existiendo, aunque los valores encontrados para ella (24) son mucho menores que los esperados teóricamente (2).

II.2 Estructura de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$.

El compuesto $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ fue descubierto y caracterizado por primera vez por E. M. McCarron et al. (26), y T. Siegrist et al., (27), como un subproducto obtenido al crecer monocristales del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ en el que se encuentran además del compuesto superconductor mencionado, otros formados a base de Bi-Sr-Ca-Cu-O, dentro de estos cuales se encuentra el $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$.

Los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, existen para un intervalo de concentraciones de calcio entre $0 \leq x \leq 9$, cuando se sintetizan a presión atmosférica (26).

La estructura de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, se forma a partir de tres subestructuras interpenetradas a lo largo del eje cristalográfico **b**. Dos de estas estructuras se encuentran formadas de cobre y oxígeno, la primera de ellas es una escalera de dos brazos de Cu_2O_3 , que se encuentra formando una capa en el plano **a-c**. La segunda de estas estructuras, consiste de una cadena lineal de CuO_2 , que forma otra capa en el plano **a-c**.

Estas dos subestructuras se encuentran conectadas a lo largo del eje **b** mediante una tercera capa de iones de (Sr,Ca), de manera que la estructura puede ser descrita como una secuencia de estas subestructuras a lo largo del eje cristalográfico **b**, dada por cada una de las capas siguientes: CuO_2 , (Sr,Ca), Cu_2O_3 , (Sr,Ca), CuO_2 , (Sr,Ca), Cu_2O_3 , etc. El espaciamiento entre cada capa de $\sim 1.6 \text{ \AA}$ (26,27), se ilustra en la figura II.1.

Las escaleras de dos brazos de Cu_2O_3 forman una capa en el plano **a-c**, pero cada una de ellas puede considerarse como una estructura magnéticamente aislada de las otras escaleras de este plano. Debido a que estas escaleras presentan un acoplamiento magnético muy débil con cada una de las escaleras adyacentes. Esta interacción magnética tiene lugar por pares entre los átomos de Cu formando un ángulo de 90° entre las escaleras adyacentes, mediada por un átomo de oxígeno localizado en alguna de las estructuras entre las que tiene lugar la interacción magnética (24).

Al sustituir átomos de estroncio Sr^{2+} por átomos de calcio Ca^{2+} en $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, se obtiene el

sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$, isoestructural a $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Debido a esta sustitución y a que los átomos poseen diferentes radios iónicos ($\text{Sr}=1.13\text{Å}$), ($\text{Ca}=0.99\text{Å}$), los valores de los parámetros a , b y c disminuyen (25-27)

Al ser el calcio y el estroncio isovalentes con valencia +2 se facilita considerablemente que el calcio pueda agregarse al compuesto hasta un límite de solubilidad de $x \approx 10$, cuando la síntesis es realizada a presión atmosférica (25). El compuesto $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ solo se puede sintetizar a altas presiones de oxígeno (21). En cambio al contaminar $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, en sitios de Sr con algún elemento que no sea isovalente, el límite de solubilidad disminuye considerablemente; un ejemplo se observa al sustituir lantano (La^{3+}). En este caso el límite de solubilidad es aproximadamente de alrededor de $x=6$ (23).

En la figura II.1 se muestra la estructura de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. En esta figura la estructura completa se muestra en la parte superior, ésta se encuentra desplegada en el plano a - b , también se muestran las tres subestructuras de estos, mostradas a lo largo del plano a - c ; en la figura II.1.a se muestran las cadenas lineales de CuO_2 , en II.1.b, la capa de los iones (Sr,Ca) y en II.1.c, las escaleras de dos brazos de Cu_2O_3 .

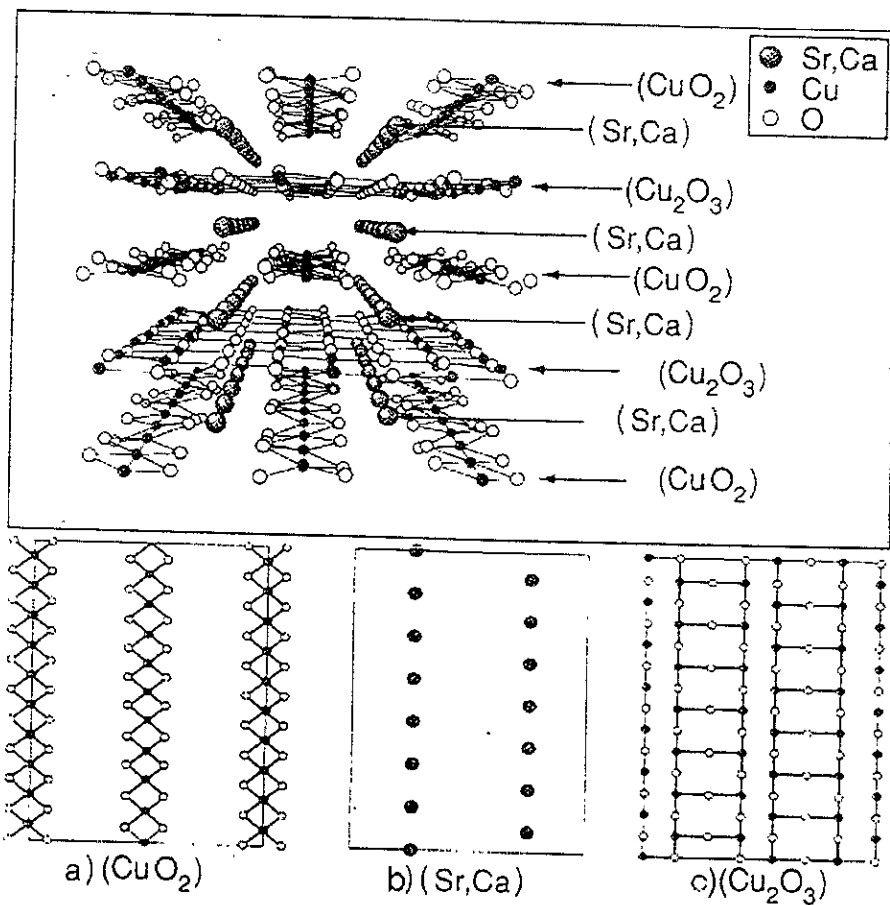


Figura II.1 Estructura del compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ (figura superior), mostrada en el plano a-b, subestructuras que conforman al compuesto (figuras a), b),y c)), mostradas en el plano a-c.

El sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$, posee dentro de su estructura cristalina una cantidad considerable de huecos debido a que los átomos de cobre tienen una valencia formal de +2.25. Se cree que estos huecos se encuentran dentro de las cadenas de CuO_2 , cuando el sistema no ha sido contaminado con calcio (25), mientras que el número de huecos dentro de las escaleras es muy pequeño. Se ha propuesto, que al aumentar el contenido de calcio en estos compuestos y disminuir el volumen de la celda unitaria, estos huecos pueden ser introducidos dentro de las escaleras, aumentando el número de huecos portadores de carga dentro de éstas (22,25).

Dentro de las escaleras los espines de los electrones de los átomos de Cu, se encuentran acoplados antiferromagnéticamente dentro de los peldaños de las escaleras de Cu_2O_3 , este acoplamiento tiene constantes J' y J a lo largo de los ejes a y c respectivamente, y una constante de acoplamiento muy pequeña $\lambda J'$ ($\lambda \ll 1$), entre los espines que se encuentren en escaleras adyacentes. Las interacciones entre estos espines en los peldaños son mediadas por los átomos de oxígeno a un ángulo de 180° entre estos (24).

Desde el punto de vista de la síntesis, los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, presentan la ventaja de poder ser sintetizados a presión atmosférica mediante reacción al estado sólido; a diferencia por ejemplo del SrCu_2O_3 que sólo se ha podido sintetizar sometido a altas presiones por arriba de los 6 GPa (4). El sistema $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ presenta ciertas ventajas para poder estudiar las propiedades magnéticas y de transporte electrónico de las escaleras de Cu_2O_3 de estos compuestos.

II.3 Propiedades de transporte electrónico en los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

En las propiedades de transporte electrónico, el compuesto $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ presenta un comportamiento semiconductor para la resistividad eléctrica en función de la temperatura (T). Al sustituir calcio por estroncio en este sistema, se observa que la resistividad eléctrica disminuye conforme aumenta el contenido de calcio para $0 \leq x \leq 9$ (20,22,25). Para concentraciones de calcio $x \geq 9$, los compuestos presentan un comportamiento metálico para un intervalo muy amplio de temperaturas (22,29).

Kato, et al.,(25), al realizar un estudio del poder termoeléctrico en función de la temperatura en estos compuestos encontraron que, para concentraciones bajas de calcio, el poder termoeléctrico de estos compuestos aumenta conforme disminuye la temperatura; comportamiento que corresponde a materiales semiconductores con un número de portadores de carga muy reducido.

Al aumentar el contenido de calcio en estos compuestos ($x \geq 9$), el poder termoeléctrico disminuye casi linealmente al disminuir la temperatura, para un intervalo de casi 200 K. Este comportamiento es característico de materiales metálicos. Además, el signo del poder termoeléctrico, para todas las concentraciones de calcio, es positivo, sugiriendo que el tipo de portadores de carga en estos compuestos son huecos. Para $x \geq 8.4$ también la derivada del poder

donde los huecos son los portadores de carga

Al sustituir calcio por estroncio en estos compuestos, el número de huecos transferidos de las cadenas de CuO_2 a las escaleras de Cu_2O_3 aumenta notablemente y para concentraciones de calcio $x \geq 8.4$, estos compuestos presentan una transición de aislante a metal, cuando se encuentran a presión atmosférica.

La resistividad eléctrica (ρ) para todas las concentraciones de calcio en este sistema, presenta un comportamiento altamente anisotrópico, a lo largo de los tres ejes cristalográficos.

La resistividad eléctrica a lo largo del eje a (en una dirección perpendicular a las escaleras, dentro del plano en que estas se encuentran localizadas) ρ_a , es del orden de 10-100 veces mayor que la resistividad a lo largo del eje c (en una dirección paralela a las escaleras dentro del plano en que éstas se encuentran localizadas) ρ_c . Este comportamiento anisotrópico no muestra una dependencia con el contenido de calcio en los compuestos para $x \leq 9$ (30).

Para concentraciones de calcio $x \geq 11$, ρ_a es del orden de 15 a 60 veces mayor que ρ_c , mientras que ρ_b (la resistividad en una dirección perpendicular al plano a-c), es mayor que ρ_a por dos órdenes de magnitud (29); ρ_a y ρ_c muestran un comportamiento metálico para temperaturas por arriba de 50 K y semiconductor para temperaturas menores a ésta (22,29,30).

La resistividad eléctrica es menor, para todas las concentraciones de calcio, a lo largo de eje c (a lo largo de las escaleras), sugiriendo que los huecos transferidos de las cadenas a las escaleras se mueven preferencialmente dentro de las escaleras.

El comportamiento anisotrópico, observado en la resistividad eléctrica en función de la temperatura en estos compuestos, sugiere que en estos compuestos no se añade el número suficiente de huecos (+e) en las trayectorias de conducción de los compuestos (22).

La anisotropía presente en las propiedades de transporte electrónico en estos compuestos, también es un indicativo de que los estados electrónicos en estos compuestos son unidimensionales (22).

Aún cuando el contenido de calcio en los compuestos es elevado ($x \sim 11$), con lo que aumenta considerablemente el contenido de huecos dentro de las escaleras, no se ha observado superconductividad en ninguno de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, cuando se encuentran a presión atmosférica (20-22,25).

En los compuestos $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ y $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, se ha observado en las mediciones de

resistividad en función de la temperatura, una transición al estado superconductor (21,30), en función de la presión hidrostática a la que son sometidos. Para el compuesto $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{4.1}$, para presiones menores a 3 GPa, no se ha observado superconductividad, al aumentar la presión la transición superconductor aparece a 3 GPa con una temperatura crítica $T_c=12$ K. La temperatura crítica disminuye con la presión a 9 K para 4.5 GPa y desaparece el estado superconductor para presiones mayores a 6 GPa.

Estudios de susceptibilidad AC realizados en el compuesto $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{4.1}$ (21), mostraron una señal diamagnética únicamente cuando este compuesto se encuentra sometido a una presión de 3.5 GPa, a una temperatura de 9 K. Indicando que para este compuesto la superconductividad solo existe en un intervalo de presiones muy reducido.

Al estudiar el cociente ρ_a/ρ_c en un monocristal del compuesto $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{4.1}$, se ha encontrado que al aumentar la presión los valores de este cociente se aproximan al valor isotrópico $\rho_a/\rho_c \approx 1$, cuando las presiones son mayores a tres 3 GPa (30). En este estudio se sugiere la posibilidad de que un comportamiento isotrópico en las propiedades de transporte electrónico en el plano **a-c** de los compuestos $\text{Sr}_{1+x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{4.1}$, sea necesario para que presenten superconductividad (30).

II.4 Propiedades magnéticas de los compuestos $\text{Sr}_{1+x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{4.1}$.

Los estudios realizados de dispersión de neutrones (31) mostraron que cada una de las estructuras tipo escalera de Cu_2O_3 , localizadas en estos compuestos, se encuentran magnéticamente aisladas dentro del plano **a-c**. Debido a que el acoplamiento magnético entre dos escaleras vecinas, se efectúa mediante las interacciones de los espines de los electrones de los átomos de Cu, éstas darán como resultado un ordenamiento ferromagnético muy pequeño y que es mediado por un átomo de oxígeno a 90° . Este acoplamiento tiende a frustrar la interacción entre escaleras vecinas, dando como resultado interacciones magnéticas que son prácticamente nulas entre éstas (31).

Dentro de las escaleras existe una interacción de tipo antiferromagnético a lo largo de los peldaños y de los brazos, entre los espines de los electrones de los átomos de Cu, responsable de la presencia de la brecha de espines en esta estructura. Esta interacción antiferromagnética es mediada por los átomos de oxígeno a 180° , resultando en un fuerte acoplamiento magnético entre estos espines dentro de las escaleras (7,31).

Para las escaleras de estos compuestos se tiene que el acoplamiento magnético a lo largo de los peldaños y brazos de la escalera, se encuentra en el caso isotrópico ($J \approx J$) para el cual se ha predicho que la brecha de espines será de $\Delta = 0.5J$ (31).

Las cadenas de CuO_2 presentan interacciones magnéticas entre los espines de los electrones de los átomos de Cu formando un ángulo de 90° entre estos átomos. Teóricamente estas interacciones tendrían como resultado un ordenamiento ferromagnético muy pequeño en estas estructuras que no ha sido observado hasta la fecha (31).

Las capas formadas en los planos **a-c** de las diferentes subestructuras, que se forman en estos compuestos, presentan interacciones magnéticas de corto alcance (22,31), por lo que también puede considerarse que cada una de estas capas se encuentran magnéticamente aisladas de las otras.

Los estudios realizados con dispersión de neutrones, resonancia magnética nuclear (RMN) y susceptibilidad magnética (22,31,32) en estos compuestos muestran la presencia de una brecha en el espectro de excitaciones magnéticas en los compuestos con escaleras de dos brazos, que corresponde a la brecha de espines. Los valores obtenidos para esta brecha son considerablemente menores a los esperados teóricamente (31,32).

Para la determinación de la brecha de espines en estos compuestos, a partir de las medidas de susceptibilidad magnética, es necesario identificar la contribución a la susceptibilidad magnética total debida a las escaleras de dos brazos de Cu_2O_3 . A partir de esta contribución se puede determinar la evolución de la brecha de espines, al incrementar el contenido de calcio en los compuestos.

En los estudios realizados en estos sistemas para la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a campo magnético constante, se ha observado un comportamiento complicado resultado de las contribuciones de las diferentes subestructuras que conforman a estos compuestos.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura observado en los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, a bajas temperaturas, puede expresarse como (25):

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta} + \chi_0 + \chi_s(T) \quad (\text{II.4.1})$$

La susceptibilidad magnética a bajas temperaturas es el resultado de la contribución de varios

terminos. El primero de ellos corresponde a la contribución de Curie-Weiss en donde C es la constante de Curie y θ la temperatura de Weiss. El término de Curie-Weiss está relacionado con los espines de los electrones de los átomos de cobre que no participan en la formación de pares de espín total cero ($S=0$) dentro de los peldaños de las escaleras (23-25). El segundo término de la ecuación (II.4.1) corresponde a la susceptibilidad magnética independiente de la temperatura χ_0 que se encuentra relacionado con el paramagnetismo de Pauli, y el último término de esta ecuación corresponde a la susceptibilidad asociada con la estructuras tipo escalera de Cu_2O_3 y denotada por $\chi_s(T)$. (2,25,33)

Esta susceptibilidad, χ_s , se anula para temperaturas menores de un cierto valor característico, reflejando la presencia de una brecha en el espectro de excitaciones magnéticas de estos compuestos (7).

Comúnmente χ_s se denomina como susceptibilidad magnética de espín y puede ser expresada en función de la temperatura (5,24,25) mediante la ecuación (I.2.2).

El término χ_0 de la ecuación (II.4.1) relacionado con la susceptibilidad paramagnética de Pauli, puede estimarse como el valor de la susceptibilidad total $\chi(T)$ a temperatura ambiente $\chi_0 \approx \chi(300)$.

El paramagnetismo de Pauli, presente en todos los materiales, tiene su origen en un acoplamiento entre los espines de los electrones (o huecos), de conducción y los campos magnéticos en los materiales, su valor puede expresarse en una primera aproximación (34), como:

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 n(E_F) \quad (\text{II.4.2})$$

en donde μ_B es el magnetón de Bohr y $n(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi.

Para estimar la contribución, $\chi_s(T)$, a la susceptibilidad magnética total; primero se considera la aproximación de que: $\chi_0 = \chi(300)$ y que la contribución de Curie-Weiss ocurre a bajas temperaturas, puede ser estimada de la ecuación (II.4.1), despreciando la contribución de χ_s a la susceptibilidad magnética total a temperaturas menores de 25 K. Porque para estas temperaturas ésta debe ser muy cercana a cero como se ha propuesto de manera teórica. Una vez consideradas estas aproximaciones para estos términos, podemos despejar $\chi_s(T)$ de la ecuación (II.4.1) para todo el intervalo de temperatura en que se realicen las medidas.

estudio de la susceptibilidad de espín de los compuestos tipo escalera. Azuma et al.,(5) con este método han determinado el tamaño de la brecha de espines del compuesto SrCu_2O_3 . Kato et al.,(25,33) empleando el mismo método, han determinado el tamaño de la brecha de espines en el compuesto $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

En estos estudios se ha mostrado que para temperaturas menores a 25 K el inverso de la susceptibilidad magnética total ($\chi^{-1}(T)$) en función de la temperatura presenta un comportamiento lineal, que corresponde al término de Cuire-Weiss a bajas temperaturas mencionado anteriormente. También se ha argumentado que para temperaturas menores a 25 K la susceptibilidad $\chi_s(T)$ prácticamente se anula.

Esta susceptibilidad magnética de espín, presenta como una característica general, en todos los sistemas tipo escalera con un número par de brazos, un máximo a una cierta temperatura, posteriormente ésta disminuye exponencialmente con la temperatura hasta anularse a una temperatura diferente de cero (25,33).

Al añadir calcio en estos compuestos, se observa un incremento en la susceptibilidad total de los compuestos a bajas temperaturas. Se cree que este incremento es debido a un aumento en la contribución de Curie-Weiss, que puede estar relacionado con un cambio en la valencia de los iones de Cu^{2+} localizados en las cadenas de CuO_2 . Lo anterior sugiere la posibilidad de una redistribución de los huecos en las escaleras y las cadenas de estos compuestos, posiblemente incrementando el número de huecos (+e) dentro de las escaleras (22).

Los resultados obtenidos al estudiar las propiedades magnéticas y de transporte electrónico de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, sugieren que al aumentar el contenido de calcio el número de huecos dentro de la escalera aumenta. Aún se desconoce si estos huecos efectivamente forman pares dentro de las escaleras y cuales son los efectos que genera la presión en los compuestos con un alto contenido de calcio, que permiten que muestren superconductividad, dentro de las escaleras y que no permiten que presenten superconductividad a presión atmosférica aún para muy altas concentraciones de calcio(22).

Capítulo III.

Síntesis, Caracterización y Medidas Magnéticas de los Compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

Las propiedades magnéticas que presentan los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, resultan ser muy sensibles al método de preparación empleado.

En este capítulo se describe; el método empleado en la síntesis de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, para las concentraciones de calcio $x=0, 1, 2, 6, 9$ y 11 , sintetizados mediante reacción al estado sólido. También se hace referencia de la técnica de difracción de rayos-X, mediante la cual se caracterizó estructuralmente a estos compuestos. Finalmente se describe la forma en que fueron realizadas las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

III.1 Síntesis de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

La obtención de las muestras policristalinas de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, para concentraciones de calcio $x = 0, 1, 2, 6, 9$ y 11 , se realizó mediante reacción al estado sólido, partiendo de las cantidades estequiométricas adecuadas de los siguientes reactivos: SrCO_3 con una pureza de 99.99%, CaCO_3 de una pureza de 99.995% y CuO de una pureza de 99.99%, para los compuestos con las concentraciones de calcio ya mencionadas.

Las cantidades estequiométricas adecuadas, fueron pesadas en una balanza analítica con una precisión de 0.001 g. Estas cantidades ya pesadas, se mezclaron utilizando un mortero de ágata para lograr una alta homogeneidad de los reactivos iniciales.

Los polvos resultantes se depositaron en crisoles de alúmina y colocados dentro de hornos o muflas a temperatura ambiente, posteriormente la temperatura de los hornos se elevó hasta una temperatura de 850 °C por 24 hrs.

Antes de dar inicio a los tratamientos térmicos requeridos para la obtención de los compuestos de interés, fue necesario realizar una calibración de los gradientes de temperatura existentes dentro de las cámaras de los diferentes hornos empleados, con la finalidad de que al momento de aplicar a las muestras en polvos de estos compuestos los tratamientos térmicos, estos sean realizados, a

las temperaturas adecuadas para que la reacción al estado sólido de lugar a la formación de las estructuras de interés, debido a que estas sólo pueden ser formadas alrededor de un intervalo de temperaturas muy estrecho.

Al iniciar los tratamientos térmicos las muestras en polvo son calentadas lentamente hasta una temperatura de 850 °C durante 24 hrs. Este primer tratamiento térmico se realizó para lograr la descomposición de los carbonatos presentes en los reactivos iniciales. Transcurrido este periodo de tiempo, las muestras resultantes, fueron enfriadas dentro de los hornos, retiradas de los crisoles y trituradas nuevamente con el mortero de ágata, para continuar con la homogeneización de la mezcla inicial y la disminución del tamaño de grano de estas mezclas. Este proceso fue repetido 3 veces más, para asegurar la descomposición total de los carbonatos originalmente presentes en las muestras, esto se determinó mediante el análisis de los difractogramas de rayos-X de los compuestos.

Una vez, que estos carbonatos han sido eliminados prácticamente en su totalidad, mediante los tratamientos térmicos anteriores, los polvos de cada uno de estos compuestos fueron triturados en el mortero de ágata, y pastillados en forma de pequeños cilindros, a una presión aproximada de 8 Ton/cm², con la finalidad de incrementar el área de contacto entre los diferentes elementos de las muestras.

Una vez que las muestras se encuentran en pastillas, éstas fueron sometidas a los tratamientos térmicos finales, para dar lugar a la formación de la estructura cristalina de los compuestos $Sr_{1+x}Ca_xCu_2O_{41}$. Las temperaturas a las que se realizaron estos tratamientos variaron en función de la concentración de calcio en los compuestos. Las muestras con concentraciones altas de calcio ($x = 6, 9, 11$), se colocaron en sus respectivos crisoles en un horno a una temperatura de 930 °C, mientras que las muestras con concentraciones bajas de calcio ($x = 0, 1, 2$), se colocaron en otro horno a una temperatura de 900 °C. La diferencia de temperaturas en función del contenido de calcio en los compuestos, se debe a que al incrementarse la cantidad de calcio se requiere una mayor temperatura para que la estructura cristalina isoestructural al compuesto $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, se forme.

Las muestras dentro de los crisoles fueron mantenidas en los hornos a las temperaturas mencionadas por periodos de 3 días para las muestras con $x=0, 1, 2$ y de 7 días para las muestras con $x=6, 9, 11$.

Transcurrido este tiempo, las muestras se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos-X, utilizando muestras en polvos (método de polvos), con la finalidad de observar en los difractogramas resultantes la evolución de la estructura cristalina de cada muestra, hacia la estructura de interés. Lo anterior se realizó, también para verificar que en estos difractogramas van desapareciendo los carbonatos de los reactivos inicialmente empleados para la síntesis.

Después de analizar la evolución de las muestras hacia la fase de interés, las muestras fueron trituradas, pastilladas y colocadas en los hornos a las temperaturas ya mencionadas, por periodos de una semana para todas las concentraciones de calcio.

Los tratamientos térmicos por periodos de una semana se repitieron en todas las muestras hasta que en ellas, se obtuvo la estructura cristalina correspondiente a los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, con una pureza elevada.

III.2 Identificación de la estructura de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ mediante difracción de rayos-X.

Los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ son isoestructurales al $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. La estructura del $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ (figura II.1), está caracterizada por los parámetros de red: $a = 11.459 \text{ \AA}$, $b = 13.368 \text{ \AA}$, $c = 3.931 \text{ \AA}$ (26-28), y genera el patrón de difracción mostrado en la figura III.1 (el patrón de rayos-X con estos parámetros se determinó mediante un programa de computo).

Para determinar si las estructuras de los compuestos obtenidos, al finalizar los tratamientos térmicos descritos en la sección anterior, corresponden a la estructura ortorrómbica de los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, es necesario obtener los difractogramas de cada uno de estos compuestos.

Estos patrones de difracción, se compararán con el de la figura III.1 y así determinar si los compuestos sintetizados poseen la estructura de interés.

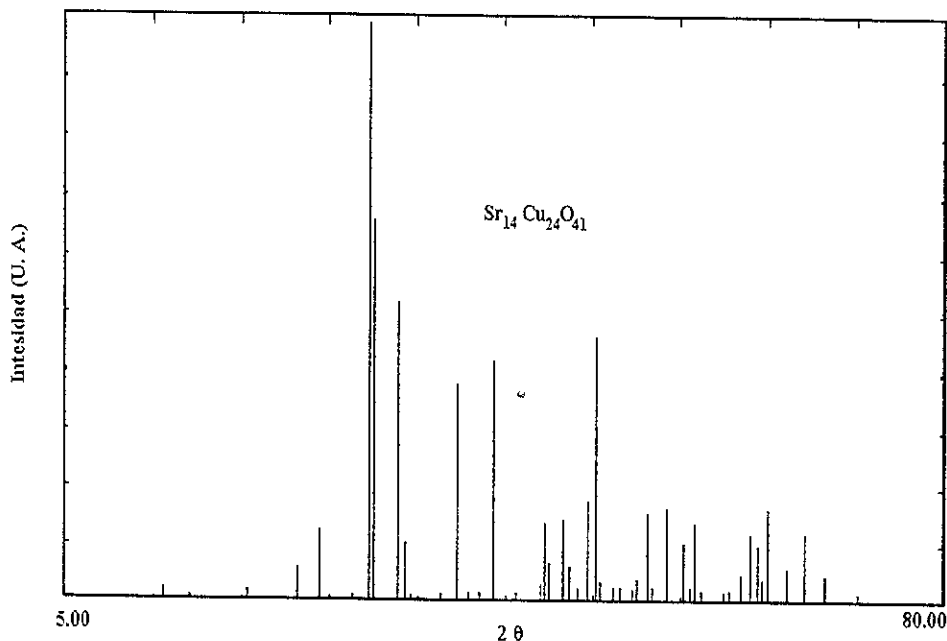


Figura III.1 Difractograma correspondiente al compuesto $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

Para la obtención de los difractogramas de rayos-X, se utilizó un difractómetro marca SIEMENS, modelo D-500, con radiación de Cu , $\text{K}\alpha_1$ y $\text{K}\alpha_2$, que nos permite realizar mediciones con una resolución de 0.005° en los difractogramas correspondientes a todos los compuestos, considerados en este estudio.

Además este difractómetro se encuentra equipado con una interfase que comunica al difractómetro con una computadora, por medio de la cual se controla todas funciones de este equipo.

La computadora de control, cuenta con un "software" llamado Difrac/AT, este "software" se encuentra constituido por dos programas principales. El primero, llamado Daco-MP, funciona como una interfase entre las funciones; de iniciación del difractómetro, de los patrones de configuración del equipo, de control del goniómetro, alarma de inicio y finalización de cada medición, encendido del ánodo del tubo de rayos-X, etc. El segundo de estos programas, llamado DCM, permite recolectar en la computadora, los resultados de las medidas realizadas a las

muestras de interés.

El programa DCM consta de dos subrutinas, la primera de ellas permite tener acceso a un editor de archivos mediante el comando EDM, con ayuda de éste es posible generar un archivo, en el que se especifican las condiciones bajo las cuales la muestra será sometida a la radiación de rayos-X.

La segunda de estas subrutinas, a la que se puede acceder mediante el comando DCM, permite realizar la captura de los datos correspondientes a las medidas de cuentas/seg. y de 2θ , y almacenarlas en el archivo generado con la subrutina EDM.

Las gráficas de los difractogramas resultantes de cada medición, pueden ser analizadas en la pantalla de la computadora con ayuda de otra subrutina del programa DCM, llamada EVA. Con ésta es posible realizar una fácil interpretación de los resultados de las mediciones de cuentas/seg en función del ángulo 2θ , y determinar si la estructura de los compuestos analizados corresponde a la estructura de interés.

Al terminar cada periodo de calcinación, las muestras fueron sometidas a un análisis de difracción de rayos-X en un intervalo para 2θ entre 5° y 70° . Los difractogramas resultantes, mostraron la evolución de cada uno de los compuestos sintetizados hacia la estructura del compuesto $\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{41}$. Después de analizar todas las muestras, se dio inicio a un nuevo tratamiento térmico, este proceso fue repetido hasta que se obtuvieron muestras de cada compuesto, para las que el contenido de impurezas observadas fue mínimo.

III.2.1 Determinación de los parámetros de red de los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_x\text{O}_{41}$.

Después de obtener las estructuras correspondientes a los compuestos de interés, se procedió a la determinación de sus parámetros de red a , b y c .

Esta determinación se realizó mediante el método de patrón interno, el cual consiste en mezclar cada uno de estos compuestos con un compuesto cuya estructura se conoce con detalle (a éste se le llama patrón interno), para el cual existen tablas en donde se especifican las posiciones angulares de los máximos de intensidad de difracción de rayos-X, Partiendo de estas posiciones, se corrigen los errores experimentales en la medición del ángulo 2θ de los máximos de intensidad asociados con los planos cristalográficos de interés.

El patrón interno que se utilizó fue sal (NaCl), para el cual se sabe que el máximo de intensidad del plano cristalográfico con índices de Miller (h k l)=(2 2 0) se encuentra en $2\theta=45.449^\circ$.

La mezcla de los compuestos con el patrón interno se realizó utilizando un mortero de ágata, después se efectuaron las mediciones de difracción de rayos-X para estas mezclas, para identificar el ángulo del plano (2 2 0), con esta posición experimental y la teórica ($2\theta=45.449$) se corrigen los valores de los ángulos 2θ de los compuestos $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$.

Las condiciones con que se realizaron las medidas de difracción de rayos-X con patrón interno, fueron con un avance angular de 0.002° y una duración de medición en cada paso de 12 seg. El intervalo angular seleccionado para la determinación de estos parámetros, fue de 45° a 55° .

Debido a que el NaCl presenta en esta región reflexiones "buenas" para cuantificar el desplazamiento del goniómetro del equipo. Las reflexiones utilizadas para la determinación de a, b y c fueron los planos cristalográficos con índices de Miller (h k l); (6 0 0), (6 2 0), y (5 3 1). Estos picos son nítidos y no presentan traslape con el patrón interno.

Después de determinadas las distancias interplanares d, para estos planos con ayuda de la subrutina EVA, podemos determinar los parámetros de red a, b y c, utilizando los valores de los índices de Miller para los planos mencionados y la ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{III.2.1})$$

III.3 Medidas magnéticas en los compuestos $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$.

El objeto de realizar medidas de magnetización en función de la temperatura en los compuestos ya sintetizados y caracterizados, es poder estudiar a partir de estas medidas, el comportamiento de la brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas de las escaleras de dos brazos de Cu_2O_3 , de los compuestos $Sr_{1-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, en función del contenido de calcio. Para esto es necesario determinar la contribución de la susceptibilidad de espín a la susceptibilidad magnética total para bajas temperaturas, ecuaciones: (I.2.2) y (II.4.1).

Para la realización de las medidas de magnetización DC en función de la temperatura, fue necesario pesar una cantidad pequeña de muestra de cada uno de los compuestos, para

posteriormente colocarla en una cápsula de gelatina, asegurándola a una varilla de plástico e introduciéndola lentamente en un magnetómetro marca Quantum Design, modelo PPMS 6000. Este equipo, permite realizar mediciones con una precisión de 10^{-5} emu. Después de que la muestra se encuentra dentro del magnetómetro a temperatura ambiente ($T \sim 300$ K), a la muestra se aplica un campo magnético H , generado mediante una bobina superconductora que puede generar campos magnéticos comprendidos en un intervalo de 0 a 10000 G. Todas las medidas de susceptibilidad magnética en los compuestos se realizaron a un campo magnético de $H=5000$ G.

Antes de iniciar las medidas de susceptibilidad con este equipo, se colocó la muestra de manera simétrica dentro del campo magnético, esto se realizó con la ayuda de un motor que permite mover la varilla de plástico dentro de la bobina superconductora, con la finalidad de que las mediciones realizadas sean más confiables.

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron desde temperatura ambiente hasta 4 K, con un intervalo de temperatura entre cada medición de 3 K para temperaturas entre 300 K y 100 K y midiendo cada 2 K para temperaturas comprendidas entre 100 K y 4 K, esto último con la finalidad de obtener un número mayor de mediciones a bajas temperaturas.

La manera en que se realizaron estas medidas, fue debido a que para estas temperaturas se presentan las propiedades magnéticas asociadas con las estructuras escaleras de dos brazos, de los compuestos $Sr_{1-x}Ca_xCu_2O_{41}$, y al tener un número mayor de medidas se podrá realizar una mejor determinación de la susceptibilidad de espín en función de la temperatura.

A partir de esta susceptibilidad se determinarán los valores de la brecha de espines, con una mayor precisión para las diferentes concentraciones de calcio estudiadas.

Resultados Experimentales

IV.1 Determinación de los parámetros de red de los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

En las figuras IV.1 y IV.2 se pueden observar los difractogramas de rayos-X obtenidos para los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ para concentraciones de calcio $x=0, 1, 2, 6, 9, 11$. En el intervalo de 2θ entre 10° y 70° , indicando los principales planos de la estructura.

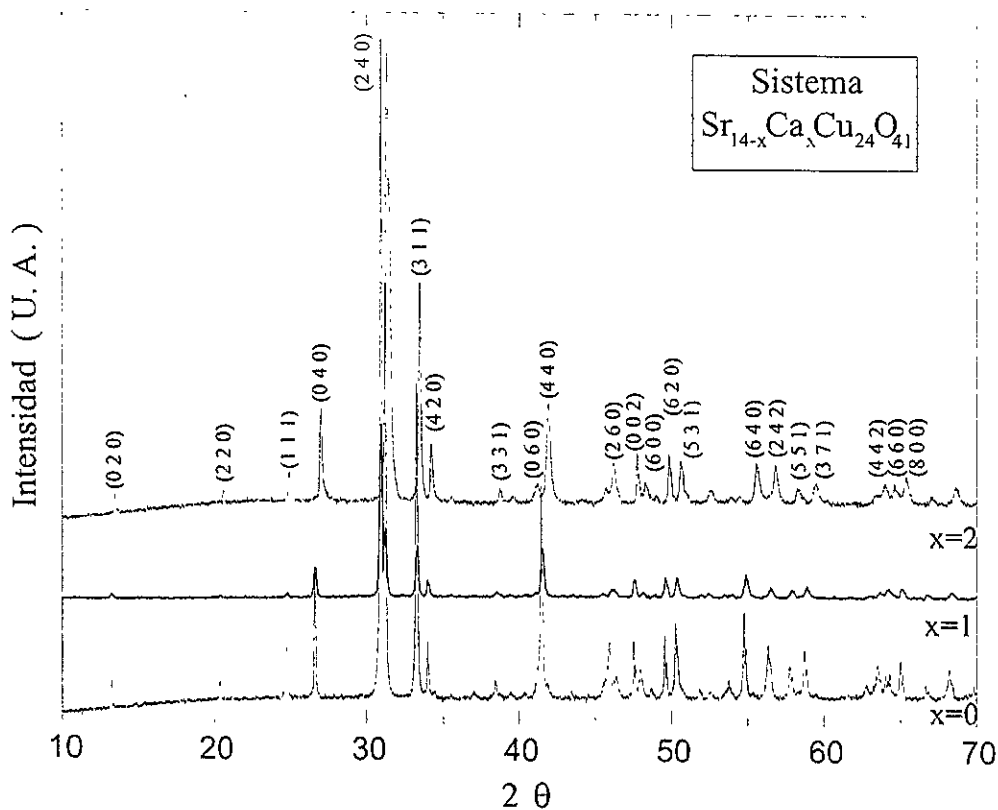


Figura IV.1 Difractograma del compuesto $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, para concentraciones de calcio $x = 0, 1, 2$.

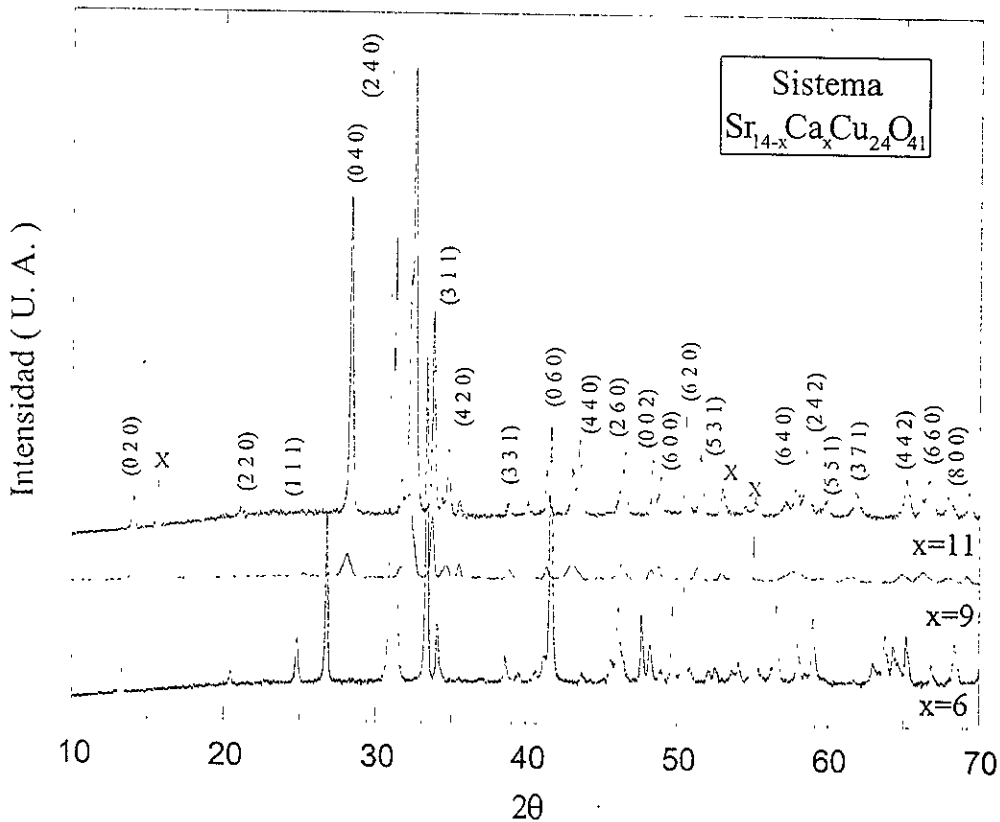


Figura IV.2 Difractograma del compuesto $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, para concentraciones de calcio, $x = 6, 9, 11$.

En los difractogramas se puede observar que para concentraciones bajas de calcio, el ion dopante de calcio entra en total solubilidad a la estructura del sistema, sin la presencia de algún tipo de impurezas. Para el caso de los difractogramas con elevadas concentraciones de calcio ($x=6, 9, 11$) se empiezan a generar ciertas impurezas, que han sido identificadas como CaCuO_2 y CuO , En la figura IV.2 correspondiente a los difractogramas con $x=6, 9$ y 11 , se han indicado mediante una X las impurezas, éstas se encuentran localizadas principalmente, en el ángulo 15° para el CuO y en 53° y 55° para el CaCuO_2 .

La presencia de impurezas en estos compuestos es un indicio de que el ion dopante de calcio para concentraciones elevadas no entra en total solubilidad a la estructura del compuesto cuando estos son sintetizados a presión atmosférica (26).

Los parámetros de red se calcularon para todas las concentraciones de calcio estudiadas. En la tabla IV.1 y en la figura IV.3 se muestra la variación de los parámetros de red de la estructura y del volumen de la misma para los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, en función de la concentración de calcio.

La evaluación de los parámetros de red se realizó utilizando el método de patrón interno en el intervalo de 2θ de 45° a 55° debido al tipo de patrón interno utilizado (NaCl), en este intervalo se encuentran los planos (6 0 0), (6 2 0) y (5 3 1), para los cuales los máximos de intensidad de estos planos pudieron ser identificados en los difractogramas sin que se encontraran apantallados por las impurezas presentes o el patrón interno.

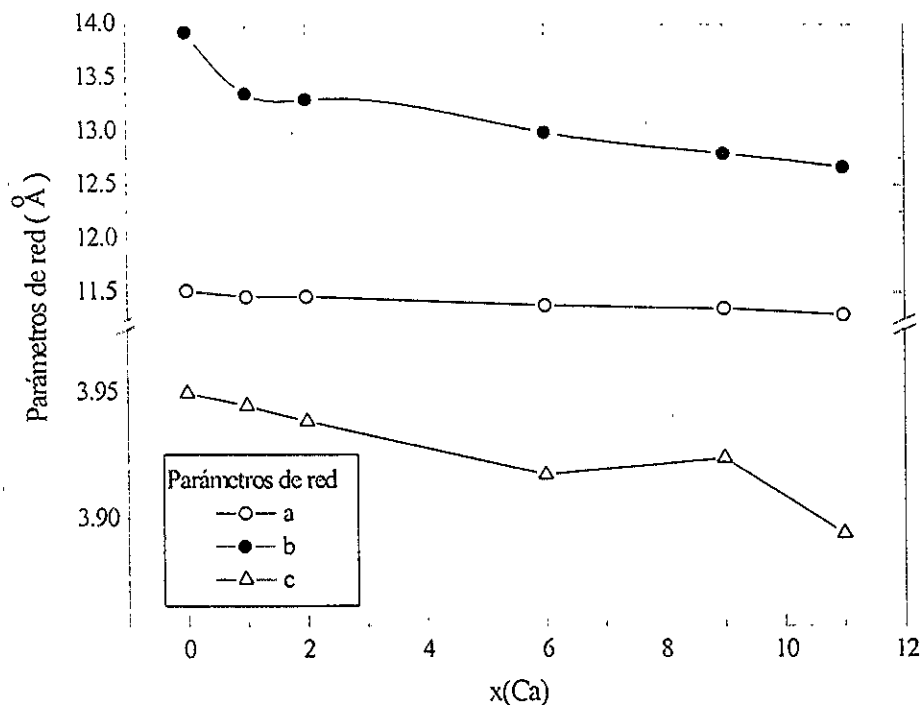


Figura IV.3 Parámetros de red en función de la concentración de calcio en los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$.

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|----|--------|--------|-------|---------------------|
| 0 | 11.516 | 13.922 | 3.949 | 633.211 |
| 1 | 11.455 | 13.348 | 3.945 | 603.118 |
| 2 | 11.458 | 13.294 | 3.939 | 599.936 |
| 6 | 11.377 | 12.992 | 3.917 | 579.028 |
| 9 | 11.353 | 12.795 | 3.924 | 569.983 |
| 11 | 11.293 | 12.668 | 3.894 | 557.053 |

Tabla IV.1 Parámetros de red y volumen de la celda unitaria en función de la concentración de calcio en los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_2O_{41}$

De los difractogramas obtenidos puede observarse que conforme se incrementa el contenido de calcio en este sistema se presenta un desplazamiento de las intensidades hacia valores mayores de 2θ . Este es un efecto que está relacionado con las sustituciones catiónicas de diferente radio iónico. Por otra parte, las mediciones de los parámetros de red reflejan una disminución en el volumen de la celda unitaria al sustituir calcio en lugar de estroncio, como puede observarse también a partir de los resultados mostrados en la tabla IV.1.

En la figura IV.3 podemos observar la evolución de los parámetros de red para las diferentes concentraciones de calcio, en donde no se observa una variación de los valores de los parámetros de red a y c. Para el parámetro b, se observa una disminución muy grande y rápida conforme se incrementa el contenido de calcio en estos compuestos.

Esto confirma indirectamente, la hipótesis de que al incrementarse la concentración de calcio en este sistema, la separación entre las capas de las diferentes subestructuras del compuesto disminuye, ya que estas se encuentran apiladas a lo largo del eje b.

Lo anterior aumenta la posibilidad de que los huecos dentro de estos compuestos sean transportados de las cadenas de cobre y oxígeno a las escaleras, y en consecuencia se presentaran cambios en las propiedades magnéticas y de transporte electrónico en los compuestos, como es el

caso, de la transición de aislante a metal reportada para estos compuestos para un contenido de calcio de $x \approx 9$ (20,25).

Al observar en los difractogramas correspondientes a $x=9$ y 11, la presencia de impurezas, puede traer consigo cambios en el comportamiento magnético de estos para bajas temperaturas. Las impurezas al encontrarse aisladas en los compuestos y no como parte de la estructura del sistema $\text{Sr}_{1.4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{41}$, pueden generar comportamientos magnéticos que se sobrepongan a los de los compuestos $\text{Sr}_{1.4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{41}$ (23).

IV.2 Comportamiento magnético de los compuestos $\text{Sr}_{1.4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{41}$.

Antes de realizar un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos para las mediciones de susceptibilidad magnética, es conveniente resumir el comportamiento que presenta la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el sistema $\text{Sr}_{1.4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{41}$.

Algunas de estas propiedades son, como ya se mencionó anteriormente:

- 1.- La presencia de la brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas en todos los compuestos del sistema $\text{Sr}_{1.4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{41}$.
- 2.- La susceptibilidad magnética para este sistema a bajas temperaturas puede ser expresada como función de la temperatura mediante la ecuación (II.4.1), esta susceptibilidad es el resultado de las contribuciones: de Curie-Weiss, el término de la susceptibilidad magnética independiente de la temperatura χ_0 y el término $\chi_s(T)$ que corresponde a la susceptibilidad magnética asociada con la subestructura de tipo escalera de dos brazos de Cu_2O_3 .
- 3.- La susceptibilidad magnética en función de la temperatura del sistema $\text{Sr}_{1.4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{41}$ presenta un máximo relativo a una cierta temperatura el cual se encuentra directamente relacionado con la presencia de la brecha de espines en estos compuestos.

Por otra parte, el término χ_0 de la ecuación (II.4.1) se encuentra relacionado con el paramagnetismo de Pauli, cuyo valor se encuentra dado en una primera aproximación como el valor de la susceptibilidad magnética total a temperatura ambiente ($\chi_0 \approx \chi(300)$).

El término $\chi_s(T)$ puede ser estimado de la ecuación (II.4.1), expresando χ_0 , como: $\chi_0 \approx \chi(300)$ y realizando un ajuste de los valores experimentales de $\chi(T)$ a temperaturas menores a 25 K, a un comportamiento de tipo Curie-Weiss, debido a que a estas temperaturas $\chi(T)$ puede expresarse en

una buena aproximación como:

$$\chi(T) \approx \chi(300) + \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{IV.2.1})$$

ya que a estas temperaturas $\chi_s(T) \approx 0$, una vez estimados estos términos podemos obtener la susceptibilidad magnética de espín para temperaturas mayores a 25 K de la misma ecuación (II.4.1) (25,33).

Esta susceptibilidad de espín, asociada a las escaleras de dos brazos de Cu_2O_3 , presenta como característica general para aquellas con un número par de brazos, un máximo a una cierta temperatura, posteriormente al disminuir la temperatura, ésta llega a anularse a una temperatura diferente de cero, indicando la presencia de la brecha de espines en su espectro de excitaciones magnéticas.

Como ya se mencionó, en los estudios teóricos sobre estos sistemas se ha encontrado que la susceptibilidad de espín, puede ser expresada como:

$$\chi_s(T) = \frac{\alpha}{\sqrt{T}} e^{\left(\frac{-\Delta}{T}\right)} \quad (\text{IV.2.2})$$

en donde α es una constante y Δ es el tamaño de la brecha en el espectro de excitaciones magnéticas.

IV.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética en los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$.

En la figura IV.4 podemos observar el comportamiento de la susceptibilidad magnética total en función de la temperatura para el sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, para las concentraciones de calcio $x(\text{Ca}) = 0, 1, 2, 6, 9$ y 11 .

En la tabla IV.2 se muestran los valores estimados para χ_0 , a partir de los valores experimentales obtenidos para las concentraciones de calcio consideradas, las incertidumbres de χ_0 se determinaron como la desviación estándar de varias mediciones realizadas para $\chi(300)$.

| x(Ca) | χ_0 (cm ³ /mol) |
|-------|---------------------------------|
| 0 | 0.0019±0.0003 |
| 1 | 0.0024±0.0001 |
| 2 | 0.0032±0.0001 |
| 6 | 0.0009±0.0003 |
| 9 | 0.0039±0.0001 |
| 11 | 0.0021±0.0001 |

Tabla IV.2 Valores estimados para χ_0 en función de la concentración de calcio.

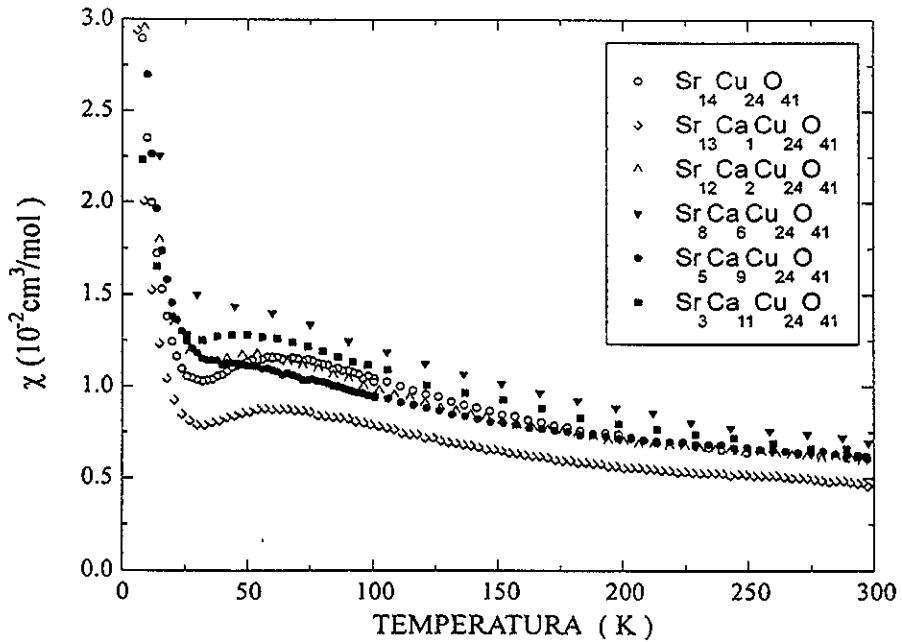


Figura IV.4 Susceptibilidad magnética en los compuestos Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁.

Para el comportamiento que presenta la susceptibilidad magnética total como función de la temperatura, mostrado en la figura IV.4, se puede observar que conforme la temperatura va disminuyendo, la susceptibilidad presenta un máximo relativo a una temperatura aproximada de 60 K, para el compuesto con $x=0$. La temperatura a la que se observa este máximo varía ligeramente conforme aumenta la concentración de calcio; este máximo relativo se observó para todas las concentraciones de calcio excepto para los compuestos con $x=6$ y 9.

Para temperaturas por debajo de 25 K, la susceptibilidad magnética total, aumenta rápidamente al disminuir la temperatura, siguiendo un comportamiento de tipo Curie-Weiss, que es la contribución más importante a la susceptibilidad magnética total para estas temperaturas.

Este comportamiento puede apreciarse más claramente cuando a la susceptibilidad magnética total se le resta, el término independiente de la temperatura χ_0 , estimado previamente.

En la figura IV.5 se muestra este comportamiento de tipo Curie-Weiss observado en el sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$, para temperaturas menores a 25 K.

De las curvas de $\chi(T)-\chi_0$, se determinaron los valores de C y θ mediante un ajuste de mínimos cuadrados empleando la ley de Curie-Weiss para temperaturas menores a 25 K. En la determinación de estos parámetros se considero que $\chi_s(T) \approx 0$, lo cual es razonable ya que en este intervalo de temperaturas se espera que la brecha de espines esté formada y por lo tanto no se tenga contribución de χ_s a la susceptibilidad magnética total (25).

Los valores obtenidos para C y θ se muestran en la tabla IV.3.

Una vez obtenidos los valores de C y θ , para todas las concentraciones de calcio, se realizó la sustracción, de la contribución de Curie-Weiss a bajas temperaturas, a la susceptibilidad magnética $\chi(T)-\chi_0$, para todo el intervalo de temperaturas en el que se realizaron las mediciones de susceptibilidad magnética, que de acuerdo con la ecuación (II.4.1), resulta:

$$\chi(T) - \frac{C}{T - \theta} - \chi_0 = \chi_s(T) \quad (\text{IV.2.3})$$

que corresponde a la susceptibilidad magnética asociada con la estructura de tipo escalera de dos brazos de Cu_2O_3 , denominada susceptibilidad de espín $\chi_s(T)$.

| x (Ca) | C (cm ³ -K/-mol) | θ (K) |
|--------|-----------------------------|---------------|
| 0 | 0.179±0.0028 | 0.438±0.08322 |
| 1 | 0.143±0.0028 | -0.672±0.1316 |
| 2 | 0.20832±0.0041 | -0.893±0.3006 |
| 6 | 0.37732±0.0041 | 1.768±0.4819 |
| 9 | 0.21021±0.0049 | 0.765±0.1989 |
| 11 | 0.3007±0.0148 | 6.555±0.7951 |

Tabla IV.3 Valores de la constante de Curie y de la temperatura de Weiss en función de la concentración de calcio en los compuestos Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁.

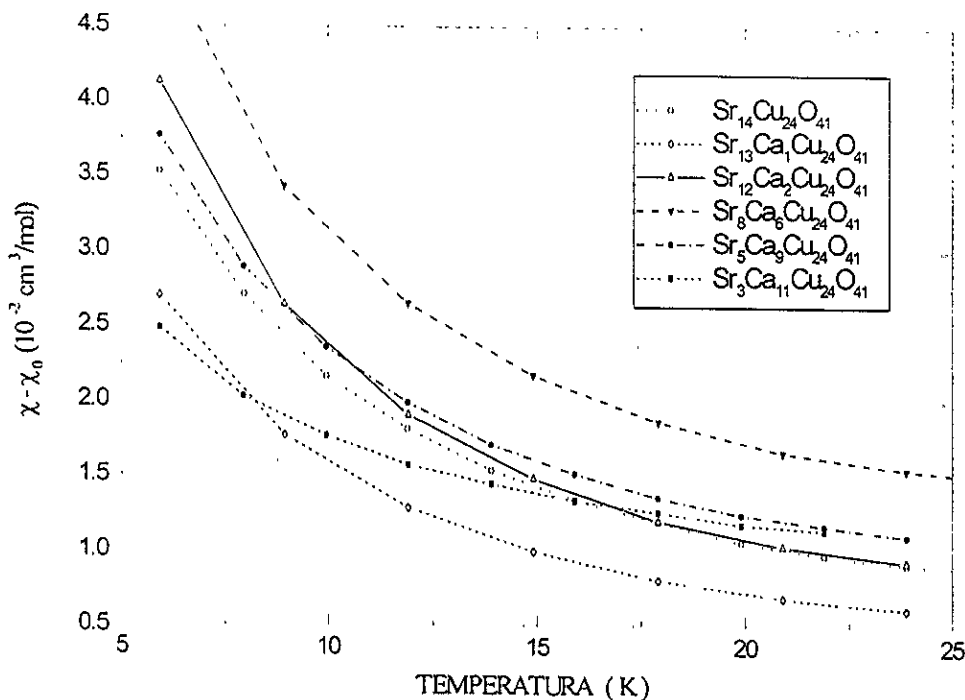


Figura IV.5 Contribución de Curie-Weiss a la susceptibilidad magnética total a bajas temperaturas en los compuestos Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁.

Los valores que resultan, para la susceptibilidad de espín, se muestran en la figura IV.6 para todas las concentraciones de calcio.

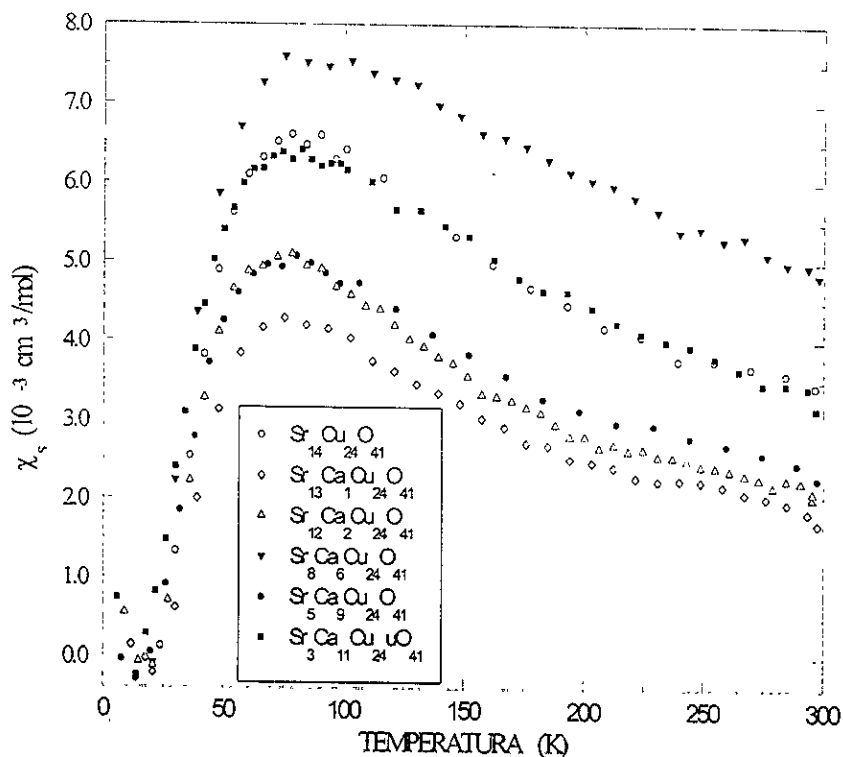


Figura IV.6 Susceptibilidad magnética de espín en función de la temperatura, para los compuestos $\text{Sr}_{1+x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

En la figura IV.6, se observa, que al disminuir la temperatura la susceptibilidad de espín se incrementa hasta llegar a un máximo a una temperatura aproximada de $T_{\text{máx}} \approx 80 \text{ K}$, este máximo en $\chi_s(T)$ sugiere la presencia de la brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas de las escaleras.

En la figura IV.6 se observa que $T_{\text{máx}}$ es casi la misma para todas las concentraciones de calcio, es importante señalar que el máximo en la susceptibilidad de espín también se observa para los compuestos $x=6$ y 9 , para los que no se observó un máximo relativo en la susceptibilidad magnética total (figura IV.4). Estos resultados sugieren que a temperaturas menores a $T_{\text{máx}}$, la

susceptibilidad magnética de espín puede encontrarse apantallada por la contribución de Curie-Weiss a la susceptibilidad magnética total y que la susceptibilidad de espín se presenta para todas las concentraciones de calcio.

Al seguir disminuyendo la temperatura (por debajo de T_{max}), se presenta una continua disminución en el valor de χ_s , hasta que esta prácticamente se anula para temperaturas menores a 25 K, como se ha observado en otros estudios de estos compuestos (25,33).

Lo anteriormente expuesto sugiere que en estos compuestos hay una brecha de espines en el espectro de excitaciones magnéticas, que como lo han sugerido en diversos estudios (24,25), está asociada con la estructura de tipo escalera de dos brazos de Cu_2O_3 .

Como se ha mencionado anteriormente, esta susceptibilidad de espín puede ser expresada en función de la temperatura mediante la ecuación (IV.2.2). De acuerdo con esta expresión, para determinar el valor experimental de la brecha de espines (Δ) en el espectro de excitaciones magnéticas, es necesario calcular a partir de los valores de la susceptibilidad de espín la cantidad:

$$Ln(\chi_s(T)T^{1/2}) \quad (IV.2.4)$$

y obtener de estos valores, la gráfica de $Ln(\chi_s(T)T^{1/2})$ vs T^{-1} .

La gráfica que resulta puede observarse en la figura IV.7, para la concentración de calcio $x = 0$.

Es importante mencionar que este tipo de análisis y gráficas se obtuvieron para todas las concentraciones de calcio consideradas en este estudio, para estas gráficas el comportamiento observado fue en términos generales muy similar al de la figura IV.7.

De esta gráfica podemos ver que el comportamiento de $Ln(\chi_s(T)T^{1/2})$ en función del inverso de la temperatura es complicado y no parece existir entre estos una relación de tipo lineal. El comportamiento observado en esta gráfica es muy parecido al reportado por Kato *et al.*, (25) en su estudio de la susceptibilidad de espín en estos compuestos.

Una relación lineal entre $Ln(\chi_s(T)T^{1/2})$ y T^{-1} , se esperaría, debido a que al calcular, $Ln(\chi_s(T)T^{1/2})$ de la ecuación (IV.2.2), se obtendría:

$$Ln(\chi_s(T)T^{1/2}) = Ln(\alpha) - \frac{\Delta}{T} \quad (IV.2.5)$$

por lo que la relación del $Ln(\chi_s(T)T^{1/2})$ vs T^{-1} corresponderá a una línea recta, sin embargo en la figura IV.7 no se observa este tipo de comportamiento.

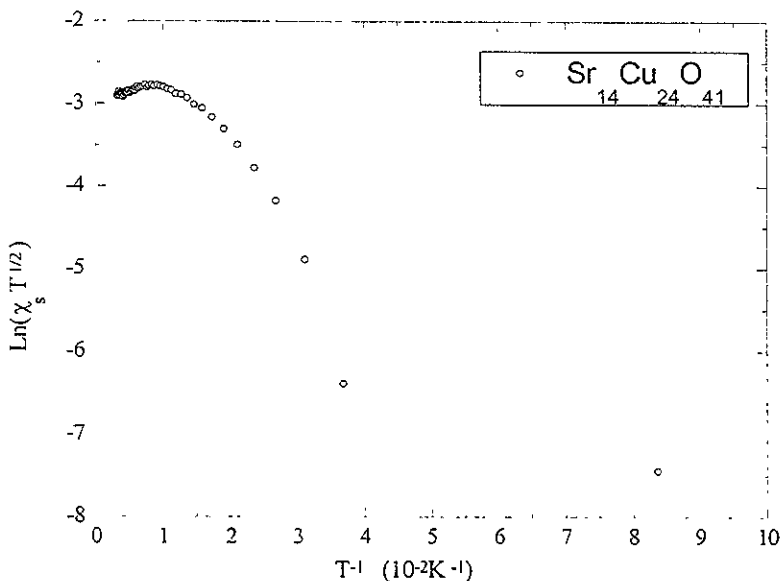


Figura IV.7 Gráfica de $\ln(\chi_s(T) T^{1/2})$ vs T^{-1} para el compuesto $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$.

Sin embargo al considerar esta gráfica, para un intervalo de temperatura entre 35 K y 60 K, es posible observar la existencia de una relación lineal entre estos valores, tal y como se observa en la gráfica de la figura IV. 8, para la concentración de calcio $x=0$. En esta gráfica se indica también el ajuste a una línea recta por mínimos cuadrados realizado para los valores de $\ln(\chi_s(T)T^{1/2})$ vs T^{-1} dentro del intervalo de 35 K a 60 K. También se ha indicado el valor obtenido para la brecha de espín, para el compuesto ya mencionado.

De esta figura se observa que al menos en este intervalo de temperatura es posible determinar el valor de $\Delta(x(Ca))$, esta brecha de espines tiene un valor igual al negativo de la pendiente de la recta que se observa en la gráfica de la figura IV.8.

Los valores obtenidos para $\Delta(x(Ca))$ en función de la concentración de calcio se muestran en la tabla IV.4 y en la figura IV.9.

El hecho de que Δ sólo se pueda determinar de la ecuación (IV.2.2), para temperaturas entre 35 K y 60 K se debe a que a temperaturas mayores la ecuación puede ya no tener sentido físico, y para temperaturas menores a 35 K, se ha considerado que $\chi_s(T) \approx 0$ por lo que para estas temperaturas

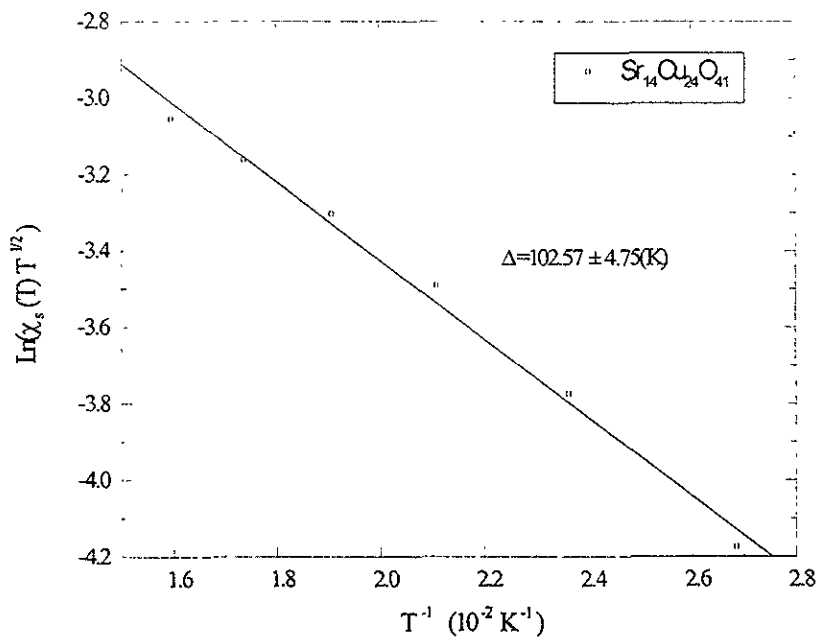


Figura IV.8 Determinación de la brecha de espines para el compuesto $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, dentro del intervalo de temperaturas de 35 K a 60 K.

| x(Ca) | Δ (K) |
|-------|----------------|
| 0 | 102.571±4.7543 |
| 1 | 99.210±3.7584 |
| 2 | 90.077±4.1922 |
| 6 | 82.737±2.0668 |
| 9 | 81.532±2.8078 |
| 11 | 83.524±1.4359 |

Tabla IV.4 Valores obtenidos para la brecha de espines en los compuestos $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$, en función de la concentración de calcio.

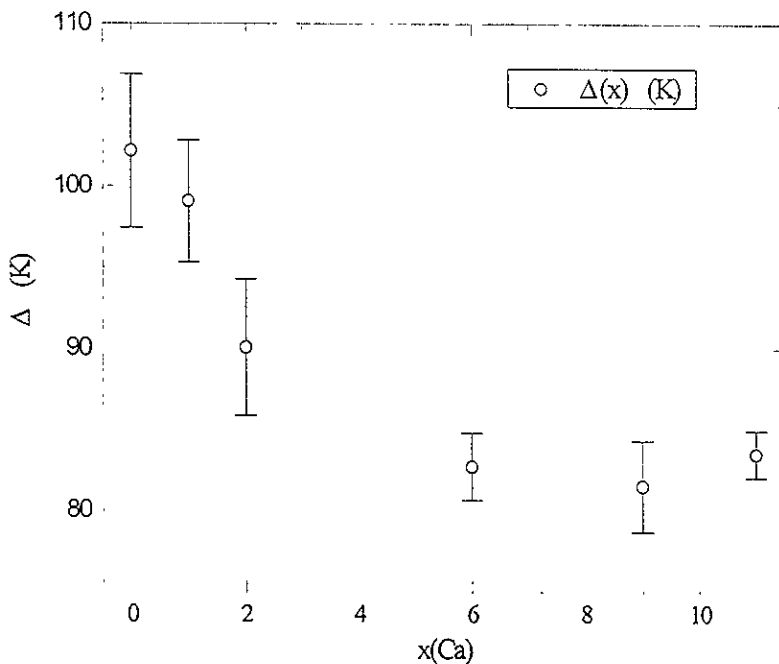


Figura IV.9 Gráfica de los valores obtenidos para la brecha de espines de los compuestos $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, en función de la concentración de calcio.

IV.3 Análisis y discusión.

Uno de los aspectos que ha intrigado a la comunidad científica, en el estudio de los sistemas tipo escalera, es la gran variedad de fenómenos electrónicos que se presentan a bajas temperaturas. La presencia de una brecha de espines en estructuras cristalinas, con capas de Cu-O, podrían sugerir que los procesos electrónicos a bajas temperaturas están relacionados con los sistemas superconductores de alta temperatura crítica (2).

El análisis y discusión se encuentra enfocado, principalmente en base a los resultados experimentales obtenidos de la susceptibilidad magnética en el sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, ya que se ha observado en estudios de alta presión (21), que a cierta cantidad de calcio en este sistema se observa superconductividad a 12 K.

Môri *et al.*, (30) reportaron superconductividad cuando la sustitución de calcio es de 11.5 átomos, en la posición del estroncio, a una presión entre 4.0 y 6.0 GPa. En este estudio solo se sustituyó 11 átomos de calcio en la posición del estroncio, con ligeras impurezas como lo revelan los estudios estructurales en la figura IV.2, por encima de estas concentraciones el sistema se vuelve muy inestable y prácticamente la fase de interés desaparece. Sin embargo la sustitución de calcio genera cambios en los acoplamientos magnéticos, como se analiza a continuación.

En la figura IV.4 se observa un máximo relativo de la susceptibilidad magnética total a $T \approx 60$ K para $x=0$, la temperatura a la que se presenta este máximo varía ligeramente con el contenido de calcio y el máximo es menos notable conforme se incrementa el contenido de calcio.

Una posible explicación a este comportamiento es que la contribución de Curie-Weiss a la susceptibilidad magnética total a bajas temperaturas aumenta conforme la concentración de calcio se incrementa en este sistema.

Estudios realizados recientemente (22, 25, 28) han concluido que el número de espines de los electrones de los átomos de Cu, que no están acoplados a lo largo de los peldaños se incrementa al transferir huecos de las cadenas a las escaleras mediante la sustitución en estos compuestos de estroncio por calcio. Debido a que en el compuesto sin calcio los huecos se encuentran casi en su totalidad en las cadenas.

La posibilidad de que con esto aumente la contribución de Curie-Weiss, se debe a que al incrementarse el contenido de calcio, los huecos que son transferidos a las escaleras destruyan los pares de espín igual a cero en los peldaños y por consiguiente aumente el número de espines no acoplados en un estado de espín singlete incrementándose con esto la componente de Curie-Weiss a bajas temperaturas (22,25).

Al observar los valores obtenidos para la constante de Curie en función de la concentración de calcio, mostrados en la tabla IV.3, se tiene que ésta aumenta con el contenido de calcio hasta llegar a un valor máximo para $x=6$, posteriormente los valores de ésta son menores al continuar aumentando el contenido de calcio. Por lo tanto el número de espines de los electrones de los átomos de Cu que pueden contribuir a la componente de Curie-Weiss a la susceptibilidad magnética total a bajas temperaturas, varía de una manera complicada.

La variación del número de espines de los electrones de los átomos de cobre que contribuyen al

comportamiento de tipo Curie-Weiss a bajas temperaturas, parece no depender únicamente de la cantidad de huecos añadidos a las escaleras mediante la sustitución del estroncio, y pueden existir otros factores con los que este número varíe. Ya que si este número sólo dependiera de la cantidad de huecos añadidos a las escaleras, la constante de Curie aumentaría continuamente con el contenido de calcio. Sin embargo esto no se observa en los valores de esta constante mostrados en la tabla IV.3.

Esto puede ser debido a que al aumentar el contenido de calcio en el sistema, un número considerable de huecos (+e) en las escaleras comiencen a formar pares con un espín total cero en los peldaños, como ha sido predicho teóricamente (1,2,7), disminuyendo por lo tanto la contribución de Curie-Weiss a la susceptibilidad magnética total a bajas temperaturas, para concentraciones elevadas de huecos.

Carter *et al.* (23), han propuesto que la contribución de Curie-Weiss a bajas temperaturas no se encuentra relacionada únicamente con el contenido de calcio. Esta contribución puede estar relacionada con la manera específica en que los átomos de calcio sustituyen a los de estroncio dentro de la estructura cristalina. Esto determinará, que el número de espines de los electrones de los átomos de Cu que contribuyen a la componente de Curie-Weiss aumente o disminuya.

También se ha propuesto en este estudio (23) que la contribución de Curie-Weiss a bajas temperaturas, a la susceptibilidad magnética total, tendría relación con la presencia de imperfecciones en la estructura cristalina de los compuestos aún cuando el sistema no se ha contaminado con calcio, Estas imperfecciones, por ejemplo, pueden ser interrupciones a lo largo de las capas de las escaleras y cadenas, en donde pueden encontrarse algunas impurezas que contribuyan al comportamiento magnético de Curie-Weiss.

Para el caso particular de los compuestos con $x = 9$ y 11 , la presencia de las impurezas ya identificadas, puede ser la responsable de la disminución en el valor de la constante de Curie para estas concentraciones.

Sin embargo las causas por las que aparece el comportamiento de tipo Curie-Weiss a bajas temperaturas, en la susceptibilidad magnética total en estos compuestos, no están completamente entendidas en la actualidad.

Por otra parte, en la gráfica de la figura IV.6 podemos observar los valores obtenidos para la susceptibilidad de espín χ_s en función de la temperatura para todos los compuestos considerados

en este estudio.

En esta gráfica se observa que los valores de χ_s para temperaturas menores a 30 K no todos se anulan, por lo que no es posible expresarlos correctamente mediante la ecuación (IV.2.2) obtenida en estudios teóricos (13). Por lo que sólo fue posible expresar esta susceptibilidad de espín en función de la temperatura mediante esta ecuación, para un intervalo de temperaturas de 35 K a 60 K.

El comportamiento observado para χ_s en función de la temperatura, figura IV.6, es un indicativo de que a bajas temperaturas existe una brecha en el espectro de excitaciones magnéticas, la cual se cree corresponde a la brecha de espines de las escaleras de Cu_2O_3 (24,25).

En la gráfica de la figura IV.9, correspondiente a los valores de la brecha de espines en función del contenido de calcio, se observa que existe una disminución considerable en el valor de esta brecha para bajas concentraciones de calcio ($x=1,2,6$). Sin embargo al continuar incrementándose el contenido de calcio ($x \geq 6$) los valores obtenidos para Δ son prácticamente iguales a la del compuesto con $x=6$ ($\Delta \approx 80$ K).

Aparentemente los valores de la brecha de espines, en las escaleras de Cu_2O_3 de estos compuestos no pueden disminuir más allá de cierto valor.

La disminución de los valores de esta brecha para concentraciones bajas de calcio puede deberse a que al principio los huecos que se añaden de las cadenas a las escaleras mediante la sustitución de estroncio por calcio, no necesariamente se acoplaron en un estado de espín igual a cero. Esto tendrá como resultado una disminución considerable del número de espines acoplados por pares con espín cero ($S=0$) en los peldaños de las escaleras y en consecuencia el valor de la brecha disminuirá.

Conforme aumenta el contenido de calcio, puede ser que los huecos añadidos a las escaleras no destruyan más pares de espín cero ($S=0$) en los peldaños, y en consecuencia la existirá un valor mínimo para esta brecha.

Uehara *et al.* (21) han planteado la posibilidad de que el número de huecos que pueden añadirse a las escaleras tiene un valor máximo, que dará origen a la existencia de un valor mínimo para esta brecha. Esto puede estar relacionado con el comportamiento observado para el valor de la brecha de espines para las concentraciones de calcio $x=9$ y $x=11$ mostrado en la tabla IV.4 y la figura IV.9.

Los valores obtenidos para Δ en los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, concuerdan con los obtenidos en varios estudios realizados para este tipo de compuestos (25,31). Los valores obtenidos para Δ son del mismo orden de magnitud que los encontrados para la brecha de espines del compuesto $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (11,14), pero muy pequeños en comparación con los valores reportados para Δ en otras estructuras tipo escalera de la familia de los cupratos (5,19). En el compuesto SrCu_2O_3 , se ha encontrado mediante estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) un valor para la brecha de espines $\Delta=680$ K (5).

La existencia de un intervalo de valores para la brecha de espines tan amplio, para los diferentes compuestos tipo escalera, puede deberse a que el acoplamiento magnético J a lo largo de los brazos sea mayor al acoplamiento magnético J' a lo largo de los peldaños, en algunos de estos compuestos, dando como resultado que los valores para la brecha de espines resulten menores a los predichos teóricamente (24).

Otra posible causa en la diferencia de los valores de Δ para los compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, con respecto al obtenido para el compuesto SrCu_2O_3 , es que en el sistema $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, se encuentran también presentes otras estructuras que pueden presentar interacciones mayores con las escaleras al aumentar el contenido de calcio (24), debido a que con esto, en los compuestos disminuye la separación entre las capas de las cadenas y las escaleras, y posiblemente aumentarán las interacciones magnéticas entre estas estructuras, presentándose una disminución en los valores de la brecha de espines.

Estudios recientes de (NMR) en la familia de compuestos $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (35), mostraron la presencia de dos diferentes tipos de brecha de espines, las cuales se encuentran asociadas con las cadenas de CuO_2 y escaleras de Cu_2O_3 , y cuyos valores encontrados fueron de 470 K y 120 K para las escaleras de Cu_2O_3 y las cadenas lineales de CuO_2 respectivamente. Lo anterior sugiere que en el presente estudio se determinó la evolución de la brecha de espines correspondiente a las cadenas lineales de CuO_2 , sin embargo la evidencia acumulada sobre la presencia de estas dos brechas, no es suficiente en la actualidad como para llegar a la conclusión; de que la brecha de espines que se observó corresponde a las cadenas lineales de CuO_2 y no a las escaleras de Cu_2O_3 . Por lo tanto parece ser necesario realizar más estudios relativos a la presencia de estas dos brechas de espines que permitan aclarar a cual de estas dos subestructuras se encuentra asociada la brecha de espín observada en la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Conclusiones

Las conclusiones de los estudios reportados en esta tesis, relativos a los sistemas conocidos en español como Escaleras, ó “spin ladders”, por su nombre original en el idioma inglés, los podemos resumir de acuerdo a los objetivos planteados, en los siguientes puntos:

Los objetivos para este trabajo fueron iniciar el estudio de compuestos con estequiometría del tipo $Sr_{1-x}Ca_xCu_2O_{41}$. Para tal propósito, se sintetizaron usando técnicas simples de estado sólido, y posteriormente a su caracterización estructural se determinó la evolución de la brecha magnética en función del contenido de calcio.

Los estudios relacionados con el comportamiento de la brecha magnética ó de espines se realizaron a partir de mediciones de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- Al substituir Sr por Ca en el compuesto $Sr_{1-x}Cu_2O_{41}$, se obtienen los compuestos isoestructurales: $Sr_{1-x}Ca_xCu_2O_{41}$. Observamos una disminución paulatina y constante en el volumen de la celda unitaria, conforme la concentración de calcio aumenta. La disminución en el volumen de la celda unitaria se debe sin duda a la diferencia del tamaño de los radios iónicos de los átomos substituidos, pero también, muy probablemente al incremento de la intensidad de los enlaces. Cabe hacer notar que de la disminución del parámetro b de la celda unitaria, se puede concluir que la separación entre las cadenas de CuO_2 y las escaleras de (Cu_2O_3) , disminuye. Aspecto que refuerza nuestra suposición del reforzamiento en la intensidad de los enlaces. Cabe indicar que teóricamente este cambio de intensidad en los enlaces Cu-O deberá traer aparejado un cambio en la intensidad del acoplamiento debido a la interacción de intercambio J , sin embargo, lo relativo a ese estudio se sale de los alcances de este trabajo. Aquí se requieren estudios adicionales, con el fin de lograr un mayor entendimiento del problema.
- El límite de solubilidad de Ca disminuye por arriba de $x = 6$. Para estas concentraciones y mayores se generan impurezas, de $CaCuO_2$ y CuO .
- La adición de Ca trae consigo un incremento en el número de huecos en el sistema. Para el compuesto sin calcio, el número de huecos es pequeño y se encuentran más localizados.
- De los valores obtenidos para la brecha de espines, se observa una continua evolución. Para concentraciones bajas de Ca, ésta disminuye rápidamente. A concentraciones mayores, del

orden de $X=9$ y 11 ésta tiende a alcanzar un valor mínimo, sin mayor cambio aún para mayores incrementos de átomos de calcio.

- El hecho de que el valor de la brecha de espines no disminuya más allá de un cierto valor límite, pudiera tener una relación directa con la existencia de un valor óptimo y máximo de huecos (cuando se introduce Ca) que pueden ser introducidos en las escaleras. Esta pudiera ser la causa por la cual la superconductividad que se ha predicho teóricamente, para estos sistemas con un número par de brazos, no se ha observado todavía.
- Como un futuro aspecto de estudio en estos sistemas, sería interesante investigar la evolución de la brecha en función de altas presiones hidrostática. Dos tópicos importantes se podrían estudiar: a) La evolución de la brecha de espines en función de la presión hidrostática para diversos contenidos de Ca b) El surgimiento de la superconductividad en el sistema para altos contenidos de Ca y la depresión de la brecha.

Bibliografia

1. E. Dagotto, JOM, october, **18**, (1997).
2. E. Dagotto, T. M. Rice Science **271**, 618 (1996).
3. B. Goss Levi, Physics Today **10**, 17 (1996).
4. Z. Hiroi, M. Azuma, M. Bando, J. Solid State Chem. **95**, 230 (1995).
5. M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitaoka, Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
6. G. Burns, High Temperature Superconductivity, Academic Press (1992).
7. E. Dagotto, J. Riera, D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5774 (1992).
8. T. M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist, Europhys. Lett. **23**, 445 (1993).
9. T. Barnes, E. Dagotto, J. Riera, E. S. Swanson, Phys. Rev. B **47**, 3196 (1993).
10. S. R. White, R. M. Noack, D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **73**, 886 (1994)
11. D. C. Johnston, J. W. Johnson, D. P. Goshorn, A. P. Jacobson Phys. Rev. B **35**, 219 (1987).
12. T. Barnes, J. Riera, Phys. Rev. B **50** 6817 (1994).
13. M. Troyer, H. Tsunetsugu, D. Würtz, Phys. Rev. B **50**, 13515 (1994).
14. R. S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody, J. W. Johnson, Phys. Rev. Lett. **73** 2626 (1994).
15. M. Sigrist, T. M. Rice, F. C. Zhang Phys. Rev. B **51** 16456 (1995).
16. T. Dahm, D. J. Scalapino, Physica C **288** 33 (1997).
17. H. Tsunetsugu, M. Troyer, T. M. Rice, Phys. Rev. B **49**, 16078 (1994).
18. C. A. Hayward, D. Poilblanc, R. M. Noack, D. J. Scalapino, W. Hanke, Phys. Rev. Lett. **75**, 926 (1995).
19. Z. Hiroi, M. Takano Nature **377**, 41 (1995).
20. M. Kato, H. Chizawa, Y. Koike, T. Noji, Y. Saito Physica C **235-240**, 1327 (1994).
21. M. Uchara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mōri, K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2764 (1996).
22. N. Motoyama, T. Osafunc, T. Kakeshita, S. Uchida, Phys. Rev. B **55**, 3386 (1997).
23. S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, T. M. Rice Phys. Rev. Lett. **77**, 1378 (1996).
24. M. Uchara, M. Ogawa, J. Akimitsu, Physica C **255**, 193 (1995).
25. M. Kato, K. Shiota, Y. Koike Physica C **258**, 284 (1996).

26. E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1355 (1988).
27. M. Sigrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. V. Waszczak, R. S. Rosh, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1429 (1988).
28. Z. Hiroi, S. Amelinakx, G. Van Tonderloo, N. Kobayashi *Phys. Rev. B* **54** 15849 (1996).
29. N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida *Physica C* **282-287**, 1119 (1997).
30. N. Mōri, T. Nakahashi, T. Nagata, M. Uehara, J. Akimitsu, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, *Physica B* **239**, 137 (1997).
31. R. S. Eccleston, M. Azuma, M. Takano, *Phys. Rev. B* **53** 14721 (1996).
32. J. Akimitsu, M. Uehara, T. Nagata, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, H. Takahashi, N. Mōri *Physica C* **263**; 475 (1996).
33. M. Kato, K. Shiota, Y. Maeno, T. Fujita, Y. Koike *Physica C* **263**, 482 (1996).
34. W. A. Harrison, *Solid State Theory*, Dover (1980).
35. K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato, Y. Koike, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1992 (1997).