

00583<sup>2</sup> 2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"PROPIEDADES MAGNETICAS Y DE TRANSPORTE  
ELECTRICO DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
( F I S I C O Q U I M I C A )  
P R E S E N T A :  
GUSTAVO TAVIZON ALVARADO

DIRECTOR: DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT



CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

NOVIEMBRE DE 1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

274630.



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.

FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.  
Presente.

Me es grato informarle que el alumno M. EN C. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Fisicoquímica) (Clave 582), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Eduardo Muñoz Picone (IF)
Primer Vocal:	Dr. Raúl Valenzuela Monjarás (IIM)
Segundo Vocal:	Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (IF)
Tercer Vocal:	Dr. Carlos Amador Bedolla
Secretario:	Dr. Doroteo Mendoza López (IIM)
Primer Suplente:	Dr. Francisco Morales Leal (IIM)
Segundo Suplente:	Dra. María de Lourdes Chávez García

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 8 de octubre de 1999.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*ggm.

**Para Luz, León y Estefanía...**

**Lenchita, Lourdes y Paty.**

## Agradecimientos:

En esta etapa del trabajo:

al Dr. Roberto Escudero

a los Doctores: Eduardo Muñoz, Raúl Valenzuela, Bokhimi, Carlos Amador, Doroteo Mendoza, Francisco Morales, Lourdes Chávez y J. Gómez Lara<sup>†</sup>. Sin su ayuda, apenas sé que habría resultado.

También y agradeciendo otra vez:

a C. Amador, M. Castro, L. Vicente; F. Morales, D. Díaz, M.E. Costas, C. Varea, J. Keller, A. Pisanty, J. Guzmán y M. A. Alario.

También me acuerdo de J. Gutiérrez, A. Espinosa, E. Ruiz, J. Feuchtwanger, F. Estrada, J. Moreno, A. Aburto, P. de la Mora, E. Carbajal, Los Cerámicos de mi Facultad, mis compañeros de Física y Química Teórica y de Criogenia y Bajas Temperaturas.

Con otro ánimo, me acuerdo de los Genis, Teófilo Vázquez, Silvia Pérez, L. M. Trejo, F. Colmenares, Manolo Martínez, J. L. Contreras, Plinio Sosa, M. Costas, E. Carrillo, J. Gracia, A. Durán, A. Zambrano, A. Aspuru, K. García, J. Martínez P., Norma Ortega, Nelson Alvarez, J.C. Martínez, J. Vieyra, R. Zárate, R. Moreno, Luis Oscar, Rosalía, Paulo v der P. Martín, Francisco...

A mi generosa Universidad Nacional.

# PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE ELÉCTRICO DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA

## RESUMEN

Los compuestos que cristalizan en la fase tetragonal de capa infinita (oxocupratos laminares) representan la familia estructuralmente más simple en la que se ha reportado transición superconductor de alta temperatura. La estructura cristalina de los cupratos de capa infinita consiste de una secuencia planos de  $[\text{CuO}_2]$  separados por una tierra alcalina o un catión trivalente, generalmente una tierra rara.

En el presente trabajo se reporta la síntesis, caracterización estructural, propiedades magnéticas y de transporte eléctrico en el intervalo 2-300 K de las soluciones sólidas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ ). Los sistemas estudiados fueron preparados por reacción en estado sólido de los reactivos, bajo condiciones de presión atmosférica y en atmósfera de aire. El curso de las reacciones fue seguido mediante difracción de rayos-X de los productos; la pureza de la fase fue contrastada con los criterios de un análisis de Rietveld de los datos resultantes de la difracción. Los intervalos de estabilidad composicional de cada una de las soluciones sólidas son:  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $0.08 \leq x \leq 0.16$ ; para  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ,  $0.0 \leq x \leq 0.045$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$  y  $\text{Dy}$ ) y  $0.0 \leq x \leq 0.040$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$  y  $\text{Gd}$ ).

El análisis de las medidas de resistividad *vs.* temperatura de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  muestra que el sistema puede ser bien representado, en todo el intervalo de estabilidad composicional, de acuerdo con el modelo de Efros-Shklovskii donde se asume que el origen de la brecha se debe a la existencia de una repulsión coulombiana en los sitios de los átomos de cobre. De acuerdo con esta observación,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  puede ser entendido como un aislante de Mott-Hubbard.

La incorporación de iones lantánidos en el sitio  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  de la celda unitaria en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  produce un abatimiento de 3 órdenes de magnitud en la resistividad eléctrica. Los análisis de los experimentos de resistividad *vs.* temperatura, son indicativos de la existencia de un proceso de conducción por un mecanismo de saltos de intervalo variable (VRH). En función del contenido del ion lantánido, la dimensionalidad de este proceso es  $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$  para valores crecientes de  $x$ .

Las medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura fueron analizadas con base en una ecuación de Curie-Weiss con un término independiente de la temperatura. A partir de estas mediciones, el valor del momento magnético efectivo calculado para  $\text{Cu}^{2+}$  es de  $0.11 \mu_B$ . Los valores de momentos efectivos de los iones  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$  ( $8.1$  y  $10.2 \mu_B$ ) se aproximan al caso de los iones trivalentes libres. El momento magnético de  $\text{Nd}$  muestra una importante reducción, que por analogía con estudios magnéticos en el sistema  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , se asocia con una mayor interacción de este átomo con las entidades vecinas (planos  $[\text{CuO}_2]$ ). El tratamiento del término de susceptibilidad magnética independiente de la temperatura muestra valores que son característicos de la mayoría de los cupratos superconductores. Las medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética realizadas en los compuestos muestran que no existe una fase superconductor a temperaturas mayores que 2 K.

# MAGNETIC AND ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF INFINITE-LAYER CUPRATES

## ABSTRACT

Compounds crystallizing in the infinite-layer tetragonal phase (layered oxocuprates) constitute the most simple structural family in which high temperature superconductivity has been reported. The crystal structure of the infinite-layer cuprates is composed of a sequence of  $[\text{CuO}_2]$  sheets separated by an alkaline earth or a trivalent cation, generally a rare earth.

In this work we report the synthesis, structural characterization, magnetic and electrical transport properties of the solid solutions  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  and  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ , and  $\text{Dy}$ ) in the range of 2-300 K. The studied systems were prepared by the conventional solid state reaction under atmospheric pressure conditions and in air atmosphere. The chemical reaction was followed by X-ray diffraction of powders and the purity of phases was checked by Rietveld analysis of diffraction data. The ranges of compositional stability of the solid solutions were:  $0.08 \leq x \leq 0.16$  for  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ;  $0.0 \leq x \leq 0.045$  for  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , ( $\text{Ln}=\text{Y}$  y  $\text{Dy}$ ), and  $0.0 \leq x \leq 0.040$  for  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$  y  $\text{Gd}$ ).

According to resistivity *vs.* temperature measurements on  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , this system can be represented by an Efros-Shklovskii model, where it is assumed that the gap arises due to a coulombic repulsion at the copper atom sites. According to this observation,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  system, can be understood as a Mott-Hubbard insulator.

The substitution of lanthanide ions at the  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  position of the unit cell in  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  leads to a dropping in electrical resistivity of tree orders of magnitude. Analyses of the resistivity *vs.* temperature experiments point out the existence of a conduction process by a variable range hopping mechanism (VRH). As a function of the Ln content  $x$ , the dimensionality of this process goes from 2D to 3D as  $x$  increases.

Magnetic susceptibility measurements as a function of temperature were analyzed with a Curie-Weiss equation with an additional term independent of temperature. From these measurements the computed effective magnetic moment value of Cu is  $0.11 \mu_B$ . Values of the effective moment of ions Gd and Dy ( $8.1$  and  $10.2 \mu_B$ , respectively) approximate to the case of trivalent free ions. Nd magnetic moment shows an important reduction, that by analogy with magnetic studies on  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  system, can be related to a bigger interaction between this atom and its nearest neighborhood ( $[\text{CuO}_2]$  sheets). Treatements of temperature-independent magnetic susceptibility shows values that are typical of most of superconductive cuprates. Electrical resistivity and magnetic measurements show that there is not a superconducting phase above 2 K.

# **PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE ELÉCTRICO DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA**

**Gustavo Tavizón Alvarado.**

**Noviembre de 1999.**

# Contenido

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.</b>	<b>11</b>
1.1	SÍNTESIS DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA. . . . .	17
1.2	ASPECTOS ESTRUCTURALES DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA. . . . .	20
1.3	PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE. . . . .	21
1.3.1	SOBRE EL MECANISMO DE SALTOS DE INTERVALO VARIABLE (VRH). . . . .	21
1.3.2	LAS PROPIEDADES DE LOS CUPRATOS DE CAPA INFINITA. . . . .	24
1.4	PROPIEDADES ELECTRÓNICAS. . . . .	29
1.5	OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO. . . . .	32
1.6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .	33
<b>2</b>	<b>CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES.</b>	<b>39</b>
2.1	PREPARACIÓN DE MUESTRAS. . . . .	39
2.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL. . . . .	40
2.3	CONTENIDO DE OXÍGENO . . . . .	40
2.4	MEDICIONES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO . . . . .	41
2.5	MEDIDAS MAGNÉTICAS . . . . .	41
2.6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	43
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTOS Y RESULTADOS</b>	<b>45</b>
3.1	ESTRUCTURA . . . . .	45
3.2	TRANSPORTE ELÉCTRICO . . . . .	53
3.2.1	EL SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	53
3.2.2	LOS SISTEMAS $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ( Ln=Y, Nd, Gd, Dy e In): . . . . .	61
3.3	PROPIEDADES MAGNÉTICAS . . . . .	65
3.4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	86
<b>4</b>	<b>DISCUSIÓN</b>	<b>91</b>
4.1	DE ASPECTOS ESTRUCTURALES. . . . .	91

4.2	DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO. . . . .	92
4.3	DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS . . . . .	98
4.4	DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD QUE NO . . . . .	102
4.5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	104
5	CONCLUSIONES	107
6	APÉNDICE 1: PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ASPECTOS DEL REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.	109
7	APÉNDICE 2: RESULTADOS DE LAS MEDIDAS MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE ELÉCTRICO.	119
7.1	REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA . . . . .	137

# Lista de Figuras

1	Estructura de los compuestos de capa infinita. Se muestran tres celdas unitarias apiladas en el eje <i>c</i> . Los planos sombreados son las unidades CuO <sub>2</sub> y se han omitido los átomos de oxígeno de las celdas laterales . . .	13
2	Arreglos bidimensionales de planos [CuO <sub>2</sub> ] en algunos óxidos de cobre típicos. Sólo se han representado aquéllos que presentan configuración cuadrado planar. . . . .	22
3	(Nd,Ce) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> con estructura T' ( <i>I4/mmm</i> , No139) reportados por Tokura [41]. Los círculos de mayor tamaño representan átomos de oxígeno; los círculos oscuros, átomos de Nd(Ce) y se han mostrado los planos CuO <sub>2</sub> , ocultando los átomos. . . . .	30
1	Patrón de difracción de rayos-X y resultados del análisis de Rietveld para el sistema Ca <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13</sub> CuO <sub>2</sub> . . . . .	47
2	Parámetros de celda de la solución sólida Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub> determinados por difracción de los polvos en temperatura ambiente. . . . .	48
3	Patrón de difracción de rayos-X para las composiciones terminales de la fase Ca <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13-x</sub> Y <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub> . . . . .	49
4	Patrones de difracción de rayos-X para varias composiciones de (Ca,Sr,Y)CuO <sub>2</sub> . Nótese que aunque en ambos casos aparecen las señales de la fase de capa infinita, la mejor fase se obtiene para $x_{Ca}=0.87$ . . . . .	50
5	Patrones de difracción de rayos-X de los sistemas con Nd, Gd y Dy para su comparación con Ca <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13</sub> CuO <sub>2</sub> . En todos los casos la línea continua representa el espectro que resulta del modelo propuesto y los puntos corresponden con los datos obtenidos de los experimentos. . . . .	51
6	Parámetros de celda de la solución sólida Ca <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13-x</sub> Ln <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub> (Ln=Y, Nd, Gd y Dy), determinados por difracción de rayos-X de polvos con un estándar interno de Si. . . . .	52
7	Resistividad eléctrica de Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub> como función de la temperatura. La gráfica interior muestra una escala logarítmica en la resistividad. . . . .	54
8	Comportamiento tipo <i>variable-range hopping</i> bidimensional (2D) del sistema Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub> ( $0.08 \leq x \leq 0.16$ ). El intervalo de temperaturas que se muestra en la gráfica es de 215-300 K . . . . .	56

- 9 Ajuste de los resultados de resistividad vs. temperatura para el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . En esta gráfica el valor de  $\nu$  se ha mantenido en 0.50 . . . 59
- 10 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura. . . . . 61
- 11 Resistividad como función de la composición para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Los valores de la temperatura aparecen encima de cada una de las curvas. 62
- 12 Resistividad como función de la temperatura para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . 63
- 13 Comportamiento de la resistividad a temperatura constante para diferentes contenidos de Gd en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . . . . . 64
- 14 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura. . . . . 65
- 15 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  como función de la composición para diferentes temperaturas. . . . . 66
- 16 Resistividad eléctrica a 300 K como función del contenido de  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ , Gd y Dy) en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ . La gráfica insertada corresponde a una composición de  $x = 0.025$  para los iones de  $\text{Ln}^{3+}$ . En el caso del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ , de los rombos verticales de la gráfica insertada, la escala aparece al lado derecho de la misma gráfica. . . . . 67
- 17 Resistividad vs. Temperatura en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . La escala del eje vertical derecho corresponde a la muestra sin  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . 68
- 18 Susceptibilidad magnética vs. temperatura para valores de  $x=0.11$  y  $0.13$  en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Se muestran también los resultados del ajuste a una ecuación tipo Curie-Weiss;  $\chi_0$  es un término de susceptibilidad independiente de la temperatura. . . . . 69
- 19 Resultados de la susceptibilidad magnética en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . La gráfica insertada muestra el tipo de ajustes realizados; la línea punteada en ésta corresponde al mejor ajuste para el conjunto de datos experimentales. 71
- 20 Susceptibilidad magnética molar de los compuestos de la solución sólida  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura. En la gráfica interior se muestra el producto de  $\chi T$  vs temperatura, de aquí puede observarse la consistencia en el valor del momento magnético a partir de  $\sim 100$  K . . 73
- 21 Susceptibilidad magnética molar para  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.09}\text{Y}_{0.04}\text{CuO}_2$ , del valor de  $\chi_m$  se ha sustraído el de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . . . . . 76
- 22 Valor de la Constante de Curie-Weiss para las soluciones sólidas de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ . Las obtenidas experimentalmente aparecen con símbolos llenos; las estimadas con símbolos huecos y se considera sólo la contribución del correspondiente ion  $\text{Ln}^{3+}$  . . . . . 77
- 23 Valores de  $\Theta$  vs. contenido de  $\text{Ln}^{3+}$  para los sistemas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ . Los valores mostrados corresponden a los de los ajustes de los datos experimentales en los que se ha restado la susceptibilidad de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . 78

1	$\ln$ (conductividad) vs. $T^{-1}$ en $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Al existir una buena linealidad en este sistema, podría suponerse que en el mecanismo de conducción eléctrica está implicada una activación térmica, con un valor de la energía de activación que pareciera tener una débil dependencia con el contenido de estroncio. . . . .	93
2	Resistividades para dos composiciones en el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{In}_x\text{CuO}_2$ .	95
3	Momento magnético promedio de las soluciones sólidas como función del contenido de la tierra rara. Aquí pueden calcularse los valores esperados, considerando la contribución de $\text{Ln}^{3+}$ solamente . . . . .	100
1	Patrón simulado de difracción rayos-X para el sistema $\text{CaCuO}_2$ , con rayos-X de la misma $\lambda$ que la usada en los experimentos . . . . .	110
2	Patrón simulado de la difracción de rayos-X del compuesto $\text{DyCuO}_2$ . . . . .	110
3	Patrones de difracción de rayos-X de $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ y $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.095}\text{Nd}_{0.035}\text{CuO}_2$ . . . . .	111
4	Patrones de difracción de rayos-X de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.1225}\text{Gd}_{0.0075}\text{CuO}_2$ y $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.125}\text{Dy}_{0.005}\text{CuO}_2$ . . . . .	111
5	Patrones de difracción de rayos-X de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.10}\text{In}_{0.03}\text{CuO}_2$ y $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.095}\text{Y}_{0.035}\text{CuO}_2$ . . . . .	112
6	Espectro de difracción del compuesto $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.085}\text{Nd}_{0.045}\text{CuO}_2$ . Hemos considerado que en este valor de la composición ya se rebasó el límite de solubilidad del sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Con flechas se han señalado las reflexiones que se piensan anómalas con respecto al patrón esperado. . . . .	112
7	Resultados del refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.12}\text{Nd}_{0.010}\text{CuO}_2$ . Las marcas con + corresponden a los datos experimentales; la línea continua al espectro del modelo; las marcas   a las reflexiones esperadas y con -o- se indica la diferencia entre el espectro observado y el del modelo. . . . .	113
8	Resultados del refinamiento de Rietveld para $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.115}\text{Gd}_{0.015}\text{CuO}_2$ . . . . .	114
9	Resultados del refinamiento de Rietveld para el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.095}\text{Dy}_{0.035}\text{CuO}_2$ . Las marcas con + corresponden a los datos experimentales; la línea continua al espectro del modelo; las marcas   las reflexiones esperadas y con -o- se indica la diferencia entre el espectro observado y el del modelo. . . . .	115
10	Patrón de difracción de rayos-X del sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{In}_x\text{CuO}_2$ . Por comparación con los espectros de $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$ se puede ver que son isoestructurales. . . . .	116
1	$\ln$ (conductividad) vs. $T^{-1}$ para $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	120
2	$\ln$ (conductividad) vs. $T^{-1}$ en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	121
3	$\ln$ (resistividad) vs. $T^{-1/3}$ en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	122
4	$\ln$ (conductividad) vs. $1/T$ para el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	123
5	$\ln$ (conductividad) vs. $T^{-1/3}$ para $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	124
6	$\ln$ (conductividad) vs. $T^{-1/4}$ para $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	125
7	Análisis tipo Arrhenius para el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	126

8	Ln(conductividad) <i>vs.</i> $T^{-1/3}$ del sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	127
9	Ln(conductividad) <i>vs.</i> $T^{-1/4}$ para $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	128
10	Comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	129
11	Ln(conductividad) <i>vs.</i> $T^{-1/3}$ de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	130
12	Ln de conductividad <i>vs.</i> $T^{-1/4}$ en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	131
13	Susceptibilidad magnética de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . Los datos en la gráfica corresponden a los obtenidos del ajuste de la ecuación de tres parámetros: $C$ , $\Theta$ y $\chi_0$ . . . . .	132
14	Resultados de la susceptibilidad magnética en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Los valores mostrados corresponden a la diferencia entre la medida directa de la muestra y el valores correspondiente en $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	133
15	Gráfica de la susceptibilidad Magnética Molar como función de la temperatura para $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . Aquí, a los valores de la susceptibilidad se ha restado los correspondientes al sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . La gráfica insertada corresponde a un ejemplo del tipo de ajustes realizados. . . . .	134
16	Gráfica de la susceptibilidad Magnética como función de la Temperatura para $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . En la gráfica insertada se muestra la anomalía alrededor de 12 K para $x=0.040$ y $0.045$ ; el caso de $0.035$ se incluye para comparación. . . . .	135
17	Gráfica de la susceptibilidad Magnética molar de los compuestos $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.10}\text{Y}_{0.03}\text{CuO}_2$ y $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.095}\text{Y}_{0.035}\text{CuO}_2$ . . . . .	136

# Lista de Tablas

1.1	Lista de algunos cupratos preparados en condiciones de alta presión [30].	16
3.1	Intervalo de estabilidad de los sistemas $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ (Ln=Y, Nd, Gd y Dy) preparados en condiciones de presión atmosférica. . . . .	46
3.2	Resultados de los ajustes de los datos de conductividad eléctrica con la ecuación de Efros-Shklovskii. . . . .	60
3.3	Resultados de los experimentos de susceptibilidad magnética para el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	70
3.4	Susceptibilidades independientes de la temperatura en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ de las que se han sustraído los términos de $\chi^{\text{core}}$ y $\chi^{\text{VV}}$ . . . . .	72
3.5	Resultados de los experimentos de susceptibilidad magnética para el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	72
3.6	Susceptibilidades independientes de la temperatura en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ de las que se han sustraído los términos de $\chi^{\text{core}}$ y $\chi^{\text{VV}}$ . . . . .	74
3.7	Resultados de los experimentos de susceptibilidad magnética para el sistema $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	74
3.8	Susceptibilidades independientes de la temperatura en $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ de las que se han sustraído los términos de $\chi^{\text{core}}$ y $\chi^{\text{VV}}$ . . . . .	75
6.1	Valores de los parámetros de celda de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Los valores de la densidad y el número de átomos por unidad de volumen se han calculado a partir de los resultados cristalográficos . . . . .	117
6.2	Valores de los parámetros de celda de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ . Los valores de la densidad y el número de átomos por unidad de volumen se han calculado a partir de los resultados cristalográficos . . . . .	117
6.3	Valores de los parámetros de celda de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . Los valores de la densidad y el número de átomos por unidad de volumen se han calculado a partir de los resultados cristalográficos . . . . .	118
6.4	Valores de los parámetros de celda de $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . Se han omitido los valores de la densidad y el número de átomos por unidad de volumen ya que en este caso no se tienen datos de susceptibilidad magnética. . . . .	118
7.1	“Dimensionalidad” de las unidades magnéticas que se han utilizado en este trabajo . . . . .	119

## Capítulo 1

### INTRODUCCIÓN.

Desde el primer reporte sobre superconductividad en la familia de compuestos  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) a la fecha, han aparecido al menos un par de decenas de familias de compuestos, basados en óxidos de cobre, que también muestran esta propiedad. Entre éstas, las estructuras cristalinas van desde las más simples y conocidas hasta las novedosas y complejas. Los intentos por sistematizar las propiedades físicas y establecer una relación entre éstas y su estructura cristalina han sido más fructíferos —han producido más cupratos superconductores, por ejemplo— que los intentos de comprender el mecanismo del fenómeno mismo de la superconductividad en estos cupratos. Existe un conjunto de características que son comunes a los cupratos superconductores y que pueden ser directamente determinadas, como las características estructurales, la estequiometría del oxígeno, el estado de oxidación de los átomos involucrados, etc.; o bien relaciones más complejas que involucran la evaluación de ciertos parámetros, como una diferencia entre potenciales de Madelung [1, 2] para diferentes sitios en los que se localice un defecto electrónico en un tipo de estructura cristalina particular. Entre las características estructurales más inmediatas que presentan los cupratos superconductores sobresale el que en todos los compuestos, incluyendo a los carbonatos superconductores [3], existe una arreglo bidimensional de átomos de cobre y oxígeno en una parte de la estructura, por simple o complicada que sea ésta. Esta configuración cuadrado planar entre los átomos de cobre y oxígeno,  $[\text{CuO}_2]$ , así como su vecindad más próxima, parecen definir las propiedades magnéticas y de transporte de los compuestos que forman sistemas superconductores de alta temperatura de transición. Otra de las características de los cupratos superconductores refiere a la anisotropía que muestran sus propiedades de transporte. Como es de anticiparse a partir de consideraciones de simetría estructural de los mismos, las propiedades de estos cupratos mostrarían un carácter de baja dimensionalidad, influidas principalmente por la estructura electrónica de los elementos comunes de su estructura cristalina. Este carácter bidimensional resulta, sin embargo, una propiedad menos que genérica cuando las propiedades magnéticas, por ejemplo, se estudian con técnicas que permiten hacer un análisis local de tales propiedades. Se distingue así que, por ejemplo,  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  sea un antiferromagneto bidimensional (2D), en tanto que  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  muestre un antiferromagnetismo de tres dimensiones (3D) [4].

Entre los sistemas superconductores de alta temperatura de transición, los de bismuto

y los de talio permiten obtener un conjunto de composiciones de fórmula general  $A_2B_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$  ( $A=Bi, Tl$ ;  $B=Sr, Ba$ ) que, desde el punto de vista estructural, al aumentar el valor de  $n$  representan estructuras cristalinas con un contenido mayor de unidades de fórmula  $[CuO_2]$  (planos Cu-O), que han resultado ser las unidades estructurales esenciales del fenómeno de la superconductividad de alta temperatura crítica ( $T_c$ ). El interés original en la síntesis de compuestos con un valor más grande de  $n$ , radicaba en la correlación observada entre los valores de la temperatura crítica y el número de unidades estructurales del tipo  $[CuO_2]$  de los respectivos compuestos; esa correlación, se sabe ahora, no es totalmente válida, pero la idea de obtener un compuesto con un número infinito de unidades estructurales  $[CuO_2]$ , significó la posibilidad de estudiar sistemas en los que los ingredientes estructurales sean solamente aquellas unidades esenciales para la superconductividad de los cupratos de temperatura crítica elevada. Surge así la idea de obtener compuestos en los que el valor de  $n$  fuera el máximo posible. Estos recibieron el nombre genérico de cupratos de capa infinita. Otra de las características que resultó muy atractiva en los compuestos estructurados en capa infinita en los que se reportó transición superconductora consistió, en que con esta misma estructura, se encontraron composiciones en las que las características de los portadores de carga resultan ser tanto del tipo  $p$  como tipo  $n$ , dependiendo de la composición y/o condiciones de síntesis de los mismos [11, 13].

La unidad estructuralmente más simple en la que se presentan los planos  $[CuO_2]$  corresponde a compuestos de fórmula  $(Ca,Sr)CuO_2$ . A partir de éste, los sistemas complejos como  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  y  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ , pueden reproducirse a partir de capas de  $(Ca,Sr)CuO_2$  y el compuesto con  $n = 1$ . Así la combinación de una capa de  $CaCuO_2$  con  $Bi_2Sr_2CuO_8$  produciría el sistema  $Bi_2Sr_2Ca_1CuO_8$ ; con dos capas de  $CaCuO_2$  se conseguiría  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  ( $n = 3$ ), y  $(n - 1)$  unidades de  $CaCuO_2$  producirían  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ . Actualmente se sabe que mediante depositación alternada de películas de estos "ingredientes" sobre un sustrato de  $SrTiO_3$  (100), se pueden conseguir apilamientos con un máximo de  $n = 8$  [12].

Las composiciones de bulto con mayor valor de  $n$  conseguidas a la fecha corresponden a  $n = 3$ , aunque existen reportes basados en microscopía electrónica de transmisión, en los que se asegura haber observado pequeños dominios de material con  $n > 3$  en los cupratos de Tl y Bi [18] (en otras familias se encuentra hasta  $n = 9$  [8]). En esta formulación química, los cupratos de capa infinita se consideran como el límite de las fórmulas  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  y  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ , con  $n \rightarrow \infty$  [19]. Los cupratos de capa infinita, de fórmula general  $ACuO_2$ , presentan una estructura cristalina en la que sólo existen planos de  $[CuO_2]$  separados por cationes A, que generalmente son tierras alcalinas o cationes trivalentes de tierras raras que se colocan al centro de la celda tetragonal ( $P4/mmm$ , No 123), ver la Fig. 1.1. En este arreglo cuadrado planar de átomos de Cu y O, las celdas vecinas solamente comparten los vértices del cuadrado formado por los átomos de oxígeno en torno a los átomos de Cu (ver la Fig. 2.2). El primero de los cupratos, preparado por Siegrist *et al.* [19], con

estas características tenía por fórmula  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$  y eléctricamente presentaba un comportamiento tipo semiconductor. El compuesto preparado por Siegrist *et al.* [19], mostraba al igual que todos los cupratos superconductores, un ordenamiento antiferromagnético [4].

Sobre la formulación de Siegrist se han intentado ampliar tanto el intervalo de solubilidad del estroncio como la naturaleza de los cationes de la solución sólida, variando las condiciones de la síntesis. Se ha establecido que si la síntesis se lleva a cabo en condiciones de presión próximas a la atmosférica, el intervalo de solubilidad es muy restringido. En la fórmula  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , la fase tetragonal de capa infinita existe sólo en el intervalo  $0.08 \leq x \leq 0.16$  [20, 21, 22]. El empleo de presiones elevadas dentro de las condiciones de síntesis de estos compuestos ha permitido tanto la incorporación de otros cationes como la ampliación del intervalo de solubilidad. M. Takano *et al.* [64] empleando 6 GPa y 1473 K consiguieron preparar otras composiciones y observar superconductividad de 90 y 60K en los sistemas  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$  y  $\text{Bi}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$  respectivamente [25]. Después de obtener superconductividad en estos sistemas también se obtuvieron composiciones en las que se incorporaban cationes de tierras raras, también en condiciones de síntesis de alta presión:  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ , en el que se propone que los portadores de carga eléctrica son electrones [26].

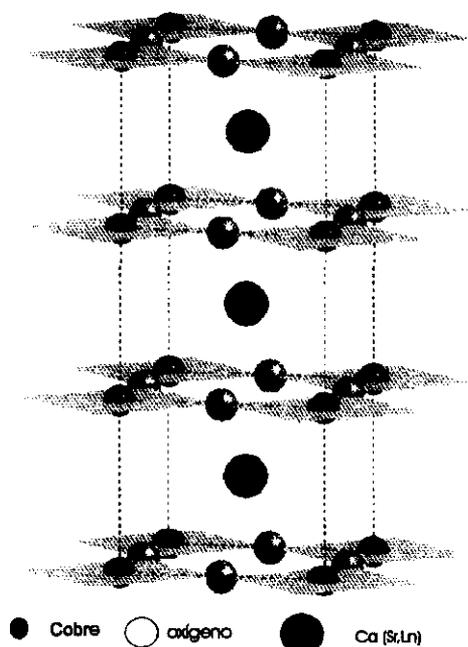


Figura 1 Estructura de los compuestos de capa infinita. Se muestran tres celdas unitarias apiladas en el eje c. Los planos sombreados son las unidades  $\text{CuO}_2$  y se han omitido los átomos de oxígeno de las celdas laterales

El interés en estudiar cupratos de capa infinita consiste en que son los sistemas estructuralmente más simples en los que se ha reportado transición superconductor de alta temperatura. Esta misma simplicidad de la estructura implica que en ésta no existen otras subestructuras complejas que se intercalen entre los planos  $[\text{CuO}_2]$ ; tampoco existen otras configuraciones estructurales de cobre, como aquéllas en las que existen átomos de oxígeno en posición apical. Debe indicarse además, que los reportes de superconductividad en los cupratos de capa infinita incluyen aquéllos en los que se espera que los portadores de carga sean electrones, como en  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  [50], y huecos, como se reporta para  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$  ( $y \approx 0.1$ ) [54]. Desde este punto de vista, estos son los sistemas más simples, y los únicos, en los que se mostrarían los dos tipos de superconductividad de alta temperatura de los cupratos. Los sistemas de capa infinita se presentan entonces como los sistemas ideales para el estudio de las correlaciones entre las propiedades de transporte y los aspectos electrónicos de los átomos involucrados en la fase.

Desde nuestro punto de vista, el estudio de estos sistemas se ha dificultado por dos razones, una de ellas está implicada en las condiciones de obtención de las fases; la otra consiste en que una vez conseguidas éstas, es frecuente que aparezcan fases parásitas que pudieran introducir un cierto grado de invalidez en las conclusiones con respecto a las propiedades que presenta una determinada composición. Esta última observación es tan importante que a la fecha no existe una posición irrefutable sobre la existencia de superconductividad en los compuestos de capa infinita que presentan superconductividad con portadores de carga tipo  $p$  [29].

Otro de los aspectos relevantes en las propiedades de los cupratos superconductores que cristalizan con la estructura de capa infinita es que presentan, a diferencia de otros cupratos superconductores, una especie de umbral de transición a la fase superconductor. Se sabe que con la misma estructura cristalina los sistemas estudiados pueden presentar un carácter tipo  $p$  o tipo  $n$  en sus portadores de carga. Los que presentan un carácter  $p$  tienen temperaturas de transición que se reportan entre 95 – 110  $K$ , mientras que los de tipo  $n$  tienen temperaturas críticas alrededor de 40 – 60  $K$ . En cada uno de éstos existen particularidades relativas al valor de la  $T_c$ . En los tipo  $p$ , se sabe que se deben inducir defectos estructurales con el objeto de conseguir un valor alto de la  $T_c$ ; en cambio, en el caso de los compuestos tipo  $n$ , el valor de la  $T_c$  es mucho menos sensible a la concentración del catión trivalente que se ha incorporado (una vez que la transición se presenta) [27, 28], y aunque en ambos casos la fracción de fase superconductor es apenas la indicativa de transición de bulto —particularmente para los tipo  $p$ — tampoco su incremento está directamente relacionado, ya sea con la concentración de defectos o con la concentración del sustituyente. En el caso de los compuestos con carácter  $n$ , se ha propuesto que el umbral de esta transición se da cuando la “concentración de electrones” es alrededor de 0.1 por átomo de cobre en la celda unitaria [62].

La estructura cristalina de los cupratos de capa infinita puede interpretarse como la de una perovskita de fórmula general  $ABO_3$  en la que están ausentes los átomos de oxígeno de las posiciones generales  $(0, 0, \frac{1}{2})$ . En la fórmula ideal para estos cupratos,  $ACuO_2$  los números de coordinación para cobre y el catión A en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  serían 4 y 8 respectivamente; aunque el planteamiento inicial de por qué se da la superconductividad de bulto en los compuestos obtenidos bajo alta presión, refiere a un cambio en el número de coordinación inducido por las mismas condiciones de presión de la síntesis [43]. El primer compuesto conocido con esta estructura fue un compuesto de níquel [77],  $LaNiO_2$ ; aparte de éste, no existe otro análogo estructural y se piensa que este tipo de estructuras son intrínsecamente inestables, tanto por el tipo de coordinación de los átomos implicados como por las relaciones de carácter estérico que rigen este tipo de conformaciones estructurales [43]. Para los fines del presente trabajo, quizá la familia de compuestos estructuralmente más próxima, corresponde a los de los superconductores tipo  $n$  con estructura tetragonal  $T'$  ( $I4/mmm$ , No.139) reportados por Tokura [36, 37, 38, 39, 40]. En la estructura cristalina de los cupratos de fórmula  $(Nd,Ce)_2CuO_{4-\delta}$ , la coordinación de cobre es también cuadrada plana y no existen átomos de oxígeno en posición apical, además de que en los planos  $[CuO_2]$  existe también una tierra rara como primer vecino (en nuestro sistema sería una tierra alcalina, Ca ó Sr, y en el caso ideal, estadísticamente, una tierra rara los sustituiría). En los otros dos sistemas tipo  $n$  de Tokura (las fases  $T$  y  $T^*$ ) sí existen átomos de oxígeno en posición apical [41].

La utilización de técnicas de síntesis de alta presión en el estudio de nuevos sistemas ha permitido la obtención de fases, y de composiciones en éstas, que son imposibles de obtener por las técnicas convencionales de química de estado sólido [8, 43]. Esta generación de compuestos tendría como sus principales representantes a los compuestos presentados en la Tabla 1.1 [30].

En algunas de las formulaciones ya conocidas, la aplicación de alta presión de oxígeno ha mostrado otras características de los cupratos, como en  $La_{2-x}B_xCuO_{4+\delta}$  con  $B=Nd$  y  $Bi$ ; aquí en el caso de  $B=Nd$  con una presión de 6  $GPa$  de oxígeno y de 50  $MPa$  para el caso de bismuto, se observan fracciones superconductoras que son varias veces las observadas en  $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+\delta}$  [31]. También mediante estos procedimientos se han preparado un conjunto de compuestos que genéricamente se han denominado escaleras de espín [78, 79, 80, 81] y que representan sistemas especialmente interesante desde el punto de vista del estudio de los mecanismos de acoplamiento electrónico para conseguir el estado superconductor [84]. Los experimentos en ellos y las predicciones teóricas acerca de la transición superconductoras, parecen apuntar en el sentido de un mecanismo de acoplamiento del estado superconductor en el que no existe mediación fonónica sino magnética [82, 83].

La existencia de este tipo de compuestos y de su comportamiento magnético, ha sido anticipado por procedimientos teóricos. Hasta ahora la temperatura de transición

conseguida es de 12 K y corresponde a una medida realizada en presión de 3 GPa [85, 86].

Tabla 1.1 Lista de algunos cupratos preparados en condiciones de alta presión [30].

Compuestos	estructura	$T_c$ (K)	condiciones de síntesis
$ACuO_2$	Capa $\infty$	—	6GPa, 1323K
$R_2CuO_4$ (R=Y, Tb, Ho, Er, Tm)	T'	—	6 – 9 GPa 1223 – 1473 K
$A_{1-x}CuO_2$	Capa $\infty$	110	6GPa, 1273K, $KClO_4$ 2.5 – 3 GPa
$(Sr_{1-x}R_x)CuO_2$ R=Y, La, Nd, Sm, Gd	Capa $\infty$	40 – 44	1173 – 1273 K Reducción
$YSr_2Cu_3O_y$	123	60	7GPa, 1653K, $KClO_3$
$Y_{1-x}Ca_xSr_2GaCu_2O_7$	123	0 – 70	6GPa, 1473K, $KClO_3$
$(Cu_{0.5}Co_{0.5})Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$	$CO_3$	67 (n = 3) 117 (n = 4) 50 (n = 1)	5GPa, 1473K, $Ag_2O$
$(Sr, Ca)_{n+1}Cu_n(C, B)O_y$	$CO_3$	105 (n = 2) 115 (n = 3)	5GPa, 1422K, $KClO_3$
$(Sr, Ca)_3Cu_2CO_y$	$CO_3$	92	6GPa
$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$	123	117 – 120 (n = 3 – 6)	5 GPa, 1223 – 1373K
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$	Hg	130	5GPa, 1123K
$LaCuO_3$	$ABO_3$	—	—
$Sr_{n-1}Cu_nO_{2n}$	escalera	—	6GPa, 1273K
$Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$	T	70 (n = 1) 100 (n = 2, 3)	6GPa, 1123K, $KClO_4$
$Sr_8Cu_7CO_{18}$	$ABO_3$	—	6GPa, 1173K, $KClO_4$

Entre los sistemas superconductores de capa infinita destaca, por el elevado valor de su  $T_c$ , el obtenido por Hiroi *et al.* [32]. Para  $(Ca_{1-x}Sr_x)_yCuO_2$  con  $y \approx 0.1$  ( $x = 0.7$ ), los autores reportan transición superconductor a 110 K y una fracción de fase superconductor del 10% (medida a 5 K). El origen de la superconductividad se relacionó con la observación de vacancias de los cationes de tierras alcalinas ordenadas a lo largo del eje  $c$ . Análisis posteriores, también con microscopía de alta resolución, mostraron que en realidad se trataba de una mezcla de fases con fórmula general  $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$  ( $n = 1, 2, 3...$ ). Las fases identificadas van desde  $Sr_2CuO_{3.1}$  ( $n = 1$ ) hasta  $SrCuO_2$  ( $n = \infty$ ); para  $n = 1$ ,  $T_c = 70$  K; para  $n = 2$ ,  $T_c = 100$  K [33, 34]. Utilizando los resultados de microscopía electrónica de alta resolución obtenidos por Hiroi *et al.* [33], para contrastarlos con los obtenidos mediante técnicas de simulación de contraste de las imágenes de microscopía electrónica, Tao *at al.*

[35] han propuesto que la fase de capa infinita no se forma en dicha estequiometría. En los resultados de Tao *et al.* [35] la estructura de  $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-x}$  puede ser interpretada como un intercrecimiento de unidades estructurales que tienen por fórmula  $\text{Cu}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_2(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2\delta}$ , con  $n \geq 1$ . En la estructura de estos sistemas sí existen átomos de oxígeno en posición apical y vacancias de los mismos; en el esquema de que los cupratos superconductores están formados por capas superconductoras de  $[\text{CuO}_2]$  con oxígenos estequiométricos y una capa de óxidos de contenido variable de oxígeno, en el compuesto  $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-x}$ , las capas superconductoras son las formadas por  $A_{n-1}/(\text{CuO}_2)_n$  y las de los bloques de óxido, por apilamientos de  $\text{AO}_\delta/\text{Cu}/\text{AO}_\delta$  [35].

La utilización de condiciones de presión y temperatura muy altas en la obtención de sistemas con estructura de capa infinita, ha implicado hasta ahora la imposibilidad de que se obtenga una fase de muy buena pureza. Son escasos los reportes en los que una vez conseguida la fase superconductoras, las señales de fases ajenas detectables con técnica de difracción de rayos-X, no sean mayores al 5 %. En algunos casos la presencia de señales en el patrón de difracción de rayos-X ha sido relacionada con la existencia de patrones de ordenamiento, corroborados mediante microscopía de alta resolución. Existe, por otro lado, el arreglo experimental en el que se muestra que la fase tetragonal de capa infinita en el sistema  $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_y\text{CuO}_{2+\delta}$ , no puede ser la composición de la fase responsable de la transición superconductoras observada a  $\sim 110\text{K}$  [29]; sí en cambio, se sabe que el compuesto  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CuO}_2$  con una estructura de capa infinita (sin defectos) no es un superconductor [64] a temperatura por encima de 4 K.

### 1.1 SÍNTESIS DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA.

Las muestras policristalinas de la disolución sólida  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$  han sido preparadas por las técnicas convencionales de síntesis en estado sólido, partiendo de los óxidos y/o carbonatos de los metales correspondientes. Esta ruta de síntesis implica varios ciclos de molienda y calcinación para obtener buena pureza en la fase deseada. Un factor determinante aquí es la temperatura, ya que la mejor conversión se consigue a un valor muy cercano al valor de la temperatura de fusión del sistema [26, 61]. Originalmente sólo se preparó el sistema con  $x = 0.14$  y en función de las condiciones de reacción se ha conseguido tanto ampliar el intervalo de solubilidad para Sr como incorporar en la misma estructura elementos con mayor radio iónico. El intervalo de solubilidad para el sistema  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$  se establece entre  $0.08 \leq x \leq 0.16$  [20, 21], aunque Kikkawa *et al.* [94] reportan haber ampliado este intervalo hasta  $0.06 \leq x \leq 0.20$  realizando la síntesis por la ruta de calcinación de tartratos. En el mismo sistema, Liu *et al.* [22] encuentran que al reducir la temperatura y la presión parcial de oxígeno durante la síntesis, el intervalo se reduce y para las condiciones de  $1020^\circ\text{C}$  y una atmósfera de oxígeno, el intervalo de estabilidad de la fase se encuentra en  $0.08 \leq x \leq 0.12$ . Sobre las técnicas alternativas de síntesis que implican una vía

húmeda, puede decirse, en general, que ni abaten significativamente las temperaturas de obtención de la fase ni amplían el intervalo de solubilidad de Sr de la solución sólida [23, 24]. No sobra mencionar que a la fecha no existen reportes sobre la síntesis de muestras en el sistema  $(Ca,Sr)CuO_2$ , que mostrando superconductividad de bulto no hayan sido preparadas en condiciones de una presión mayor que 350 atmósferas. [93]. Lo anterior vale también para capas infinitas sustituidas.

La preparación de monocristales de sistemas de capa infinita involucra condiciones especialmente difíciles de conseguir cuando se desea reproducir las composiciones para las cuales los sistemas de capa infinita presentan superconductividad. Berghöfer *et al.* [90] dan cuenta de la obtención del sistema  $Sr_{0.74}Ca_{0.26}CuO_2$  partiendo de la mezcla fundida de los óxidos correspondientes a una presión de 3.0 GPa. Como puede verse, estequiométricamente el sistema está lejos de la composición a la que se observa superconductividad en este tipo de compuestos; los cristales obtenidos muestran un comportamiento semiconductor. Una información estructural que resulta relevante es que en el monocristal no se observan señales de una superestructura a lo largo de los ejes *a* y *c*. Karpinski *et al.* [92], utilizando una cámara de alta presión de gas, consiguieron preparar pequeños monocristales de  $CaCuO_2$  en un flujo de  $BaCuO_2 + CuO$ . En este sistema los autores observan transición superconductor a 79 K con una fracción volumétrica del 12 % de fase superconductor. Los refinamientos estructurales indican que la posible fórmula química de este compuesto podría ser  $Ca_{1-x}CuO_2$  ( $0.01 \leq x \leq 0.02$ ), y que además, en contraste con otras estructuras de cupratos superconductores, aquí los planos  $[CuO_2]$  carecen de plegamientos [92].

La incorporación de otros cationes en la estructura del sistema  $(Ca,Sr)CuO_2$ , en condiciones de presión atmosférica ha tenido diferentes resultados para el caso de Na, K, Li y algunos lantánidos trivalentes. Los intentos de incluir Na y K han resultado en la formación de compuestos con estructura ortorrómbica, tipo  $NaCuO_2$  [94, 97, 98]; Market *et al.* [121] han conseguido, mediante síntesis de alta presión (5 kbar) introducir Na en la estructura de capa infinita y obtener un ferromagneto débil. La sustitución de Ca por Y en el sistema tetragonal de capa infinita, tiene como último compuesto de la solución sólida a  $(Ca_{0.75}Y_{0.1})Sr_{0.15}CuO_2$ . Los reportes que refieren la incorporación de elementos de las tierras raras con un radio iónico mayor (La, Pr, Nd), indican intervalos de solubilidad amplios con respecto a los resultados de nuestro estudio; de la observación de los difractogramas que se reportan, puede observarse que el contenido de fases ajenas a la tetragonal de capa infinita es ya importante [123, 124, 125, 126]. Creemos que la utilización de alta presión durante la síntesis, si bien amplía el intervalo de composición para estabilidad de la fase, produce composiciones en un intervalo que es menor que el que se reportan los referidos autores. La diferencia estriba en el hecho de que se está considerando todo aquel intervalo en el que aún se observan las reflexiones características de los compuestos de capa infinita, aunque en el mismo se presenten también señales de fases espurias. La incorporación de Li en películas de  $Ca_{1-x}Li_xCuO_2$  ha sido reportada en el

intervalo  $0.2 \leq x \leq 0.45$  conservando la misma estructura [49]. En todos los casos los compuestos han mostrado características de un comportamiento semiconductor con un abatimiento de la resistencia con respecto al compuesto anfitrión,  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ .

La técnica de depositación sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ , utilizando láser pulsado, ha sido la más utilizada para la preparación de películas en esta clase de sistemas [114]. Los resultados obtenidos sobre superconductividad en estas muestras parecen contradictorios para el caso de los sistemas tipo  $p$  [103, 104, 105, 106, 107, 108]; en el caso de los tipo  $n$  existen varios reportes de sistemas superconductores, aún en composiciones que no son aquéllas para las que se reporta superconductividad de bulto [95]. También para sistemas tipo  $n$ , existen reportes sobre el comportamiento en películas en las que se observa una transición metal-aislante dependiente tanto del contenido de Sm y Nd en  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  y  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_y$ , como del tipo de atmósfera en un tratamiento posterior de la película, pero no superconductividad [109, 110]. El sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , preparado en películas delgadas, puede ser formado en un intervalo amplio de composición,  $0.2 \leq x \leq 1.0$ ; en  $x = 0.8$  se han reportado [96] pequeñas trazas de diamagnetismo que coinciden con una disminución en los valores de la resistencia eléctrica alrededor de 180 K (aunque los valores de la resistencia eléctrica son muy elevados,  $\sim 100 \Omega$ ).

Con el propósito de estabilizar superestructuras en el sistema  $\text{SrCuO}_2$ - $\text{BaCuO}_2$  en capa infinita, Norton *et al.* [112], emplearon la técnica de depositación secuencial con laser pulsado y partiendo de muestras policristalinas de  $\text{SrCuO}_2$  y  $\text{BaCuO}_2$  ( $(\text{SrCuO}_2)$  se forma en estructura de capa infinita solamente por depositación y eléctricamente es un aislante;  $\text{BaCuO}_2$  se forma en estructura cúbica (aun en alta presión)), prepararon películas de compuestos de fórmula general  $\text{Ba}_2\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+3}\text{O}_{2n+2+\delta}$  y  $\text{Ba}_4\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+3}\text{O}_{2n+6+\delta}$  con  $T_c$  de 70 K. En el análisis microestructural de las películas se reporta [112] que el sistema  $\text{Ba}_2\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+3}\text{O}_{2n+2+\delta}$  con  $n = 3$ , está formado por una secuencia de 4 unidades de fórmula  $\text{BaCuO}_2$  y  $(n-1)$  unidades de  $\text{SrCuO}_3$  en estructura de capa infinita. Las medidas de termopotencia eléctrica en estas muestras indican la presencia de portadores de carga tipo  $p$ . Este carácter se asocia a la presencia de oxígenos en posición apical en los planos  $[\text{CuO}_2]$  de las capas de  $\text{BaCuO}_2$ , aunque también los autores suponen la existencia de  $\text{BaCuO}_2$  en estructura de capa infinita en el sistema de apilamientos en el que se alterna con  $\text{SrCuO}_2$  ( $n = 1$ ), también superconductor con  $T_c = 70 \text{ K}$  [112]. Resultados similares, pero con mayor control de la secuencia de crecimiento epitaxial, han sido reportados por Niu *et al.* [113] en el mismo sistema y por Kawai *et al.* [12], alternando capas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  con  $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ ; de este último procedimiento resultan capas de  $(\text{Sr},\text{Ca})\text{CuO}_2$  limitadas por estructuras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ; el número de capas de  $[\text{CuO}_2]$  insertadas se estimó entre 6 y 8 [12].

## 1.2 ASPECTOS ESTRUCTURALES DE CUPRATOS DE CAPA INFINITA.

Desde la aparición del reporte de J. G. Bednorz y H. K. Müller [14] sobre superconductividad en el sistema  $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ , en 1986, el número de sistemas superconductores que se han preparado ha crecido de manera importante. Muchos de ellos pueden ser considerados como variaciones de otro que define lo que ahora se conocen como "familias" de compuestos superconductores [15]. Aún pensando en familias, el número de éstas no simplifica el panorama de los superconductores basados en óxidos de cobre. Conjuntamente con esta proliferación, se han hecho propuestas para el entendimiento de las similitudes de las propiedades físicas que resultan de ciertas regularidades como tipo de cationes y distancias interatómicas, y de la determinación de parámetros físicos de estado normal [16]. En esta pretensión pueden ubicarse aquéllas que reproducen las estructuras cristalinas de todos los cupratos superconductores con base en celdas o semiceldas que combinadas (generalmente por apilación) generan una estructura cristalina específica. Para generar todos los óxidos superconductores conocidos a la fecha, podrían considerarse tres elementos estructurales básicos: el de la perovskita (incluyendo las deficientes de oxígeno), el de la sal de roca y el de la fluorita [5, 6, 10]. En el mismo esquema, se ha propuesto que para la generación de todos los cupratos superconductores hace falta la estructura básica, planos  $[\text{CuO}_2]$ , con la que se alternan bloques —de 15 diferentes clases— que confieren a ésta propiedades fisicoquímicas particulares y que permitirían el diseño de cupratos superconductores aún no sintetizados [7, 8, 9].

Las relaciones de fases en el sistema  $\text{SrO-CaO-CuO}$ , estudiadas bajo condiciones de alta presión, han revelado la existencia de nuevas fases y composiciones entre las que destacan aquéllas en las que se definen características estructurales de baja dimensionalidad. Las composiciones extremas del sistema ternario  $\text{SrO-CaO-CuO}$  (que sería realmente cuaternario, dadas las variaciones en la estequiometría de oxígeno), que corresponden con  $\text{CaCuO}_2$  y  $\text{SrCuO}_2$ , muestran también la existencia de al menos dos fases para cada una, en función de las condiciones de presión durante la síntesis [44]. Para  $\text{CaCuO}_2$  y  $\text{SrCuO}_2$  la estructura de capa infinita se forma por encima de 3.0 y 1.5 – 3.0 GPa respectivamente, pero el sistema  $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$  con este mismo tipo de estructura, forma una solución sólida continua por arriba de 3.0 GPa, mostrando un decaimiento con la presión conforme el contenido de calcio se incrementa. El mínimo de esta depresión alcanza la presión ambiente en la vecindad de  $\text{Ca} = 0.85$  [44].

La estructura cristalina de los compuestos de capa infinita que mejor se ha caracterizado es la de los llamados compuestos tipo  $n$ . En ésta la presencia de apilamientos de capas de  $[\text{CuO}_2]$ , separadas por planos de tierras alcalinas libres de átomos oxígeno, ha sido corroborada por estudios de difracción de neutrones [51, 52]. Existen, sin embargo, reportes de estudios estructurales que señalan la posibilidad de que exista una pequeña fracción de oxígeno en los planos de las tierras alcalinas. Mediante re-

finamiento de Rietveld, A. Podlenyak *at al.* [45, 46] han calculado que la ocupación de oxígeno en  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  en los referidos sitios es de 0.13(3) y que estos átomos de oxígeno podrían contribuir en el mecanismo de dopaje en estos sistemas.

En la solución sólida  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , el comportamiento de los parámetros de la celda tetragonal depende casi linealmente del contenido de Sr, mostrando simplemente la incorporación de un catión de mayor tamaño en la celda [44] en una descripción a la que se denomina ley de Vegard (en referencia estricta, dicha ley se estableció únicamente para sistemas cúbicos y en ningún sentido contempla otro factor que no sea el estérico). También se observa que las densidades de las fases de alta presión son mayores que las calculadas para  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$  en capa infinita, por aproximadamente el 7.5% para  $x \leq 0.8$ . Cabe aquí señalar que una vez formada la fase de alta presión, ésta prevalece si el sistema es templado a las condiciones de temperatura y presión del ambiente.

La variación de los parámetros estructurales de los sistemas de capa infinita (grupo espacial  $P4/mmm$ , No.123) parece estar regida, en el caso de las sustituciones entre tierras alcalinas, por consideraciones simples de radios iónicos [20, 21]. En las sustituciones de tierras alcalinas por iones trivalentes, generalmente tierra raras, se presenta inicialmente un incremento en los valores del parámetro  $a$  que varios autores [26, 21, 64] han interpretado como asociado con el tipo de dopaje, y se ha explicado aduciendo a que se introducen electrones en los orbitales  $\sigma_{d_{z^2}-p_z}$  de antienlace. El parámetro  $c$  desciende casi linealmente con el contenido del catión trivalente; la explicación de este comportamiento se encuentra asociada tanto con un comportamiento tipo ley de Vegard como con una manifestación de un mayor cociente carga/volumen en el catión A, que ahora atraerá con mayor intensidad a los planos Cu-O [64, 21].

### 1.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE.

#### 1.3.1 SOBRE EL MECANISMO DE SALTOS DE INTERVALO VARIABLE (VRH).

Con el propósito de hacer una breve descripción de los conceptos básicos involucrados en el mecanismo de conducción eléctrica que se discute para compuestos de este trabajo, se hace a continuación una exposición concisa de algunos términos relevantes en la teoría de Mott sobre la conducción electrónica en sistemas desordenados y los planteamientos básicos de la teoría de Mott-Anderson de las transiciones metal-aislante. Lo expuesto a continuación está basado en las presentaciones de Madelung y Cox [65, 66].

Dentro de las teorías de transporte en sólidos que explican el proceso de la conducción electrónica en sistemas localizados, el tratamiento propuesto por N.F. Mott para sistemas desordenado ha tenido el sustento experimental y teórico que además de ser útil en la explicación de los sistemas semiconductores clásicos y con dopaje, ha

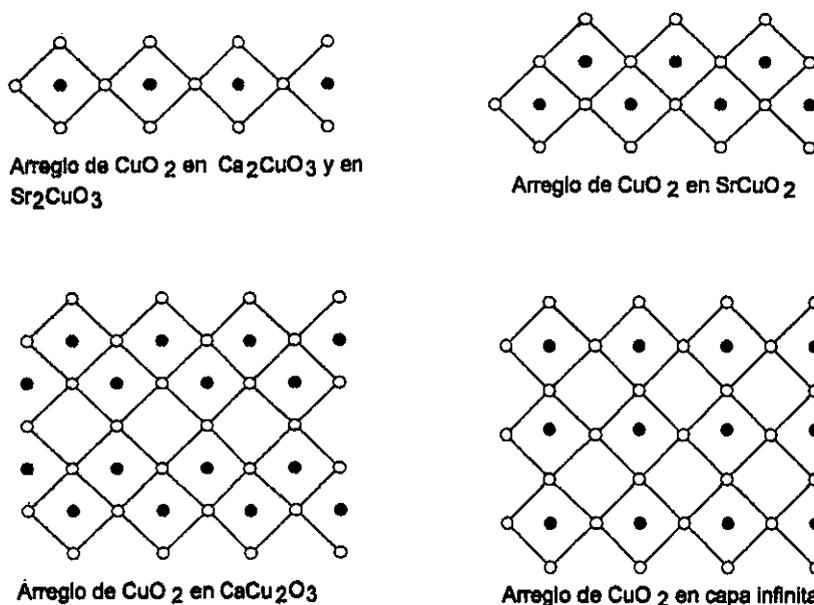


Figura 2 Arreglos bidimensionales de planos  $[\text{CuO}_2]$  en algunos óxidos de cobre típicos. Sólo se han representado aquéllos que presentan configuración cuadrado planar.

permitido abordar sistemas complejos como aquellos en los que se muestran las transiciones metal-aislante (dependientes de la temperatura, la presión, la composición, etc.) [67, 68].

Un concepto necesario en el planteamiento del modelo de conducción en sistemas localizados y la manera en que se modifica la conductividad debido a la incorporación de elementos de desorden, refiere a lo que se conoce como *estados localizados* y *estados extendidos*. Un *estado localizado* podría definirse brevemente como aquél para el que su función de onda asociada se desvanece rápidamente, ésto es,  $\int \Psi \Psi^* d\tau$  es finita. Un *estado extendido* podría aparecer cuando, como consecuencia de la existencia de un potencial periódico, el valor absoluto de la función de onda tiene la misma periodicidad que el potencial introducido. También puede ocurrir que por las condiciones del potencial introducido, se obtengan funciones de onda que, o divergen o se hacen cero en determinados valores de las coordenadas espaciales, éste también es un caso de estados localizados. Una situación relevante para el proceso de conducción electrónica refiere a que en la situación clásica, un sistema que sea descrito como localizado es incapaz de difundir ya que no existe tunelaje.

En el modelo propuesto por P.W. Anderson para explicar las transiciones metal-aislante en sólidos no ordenados, se considera una malla cuyos puntos son ocupados por átomos; en cada uno de estos puntos es posible asignar un valor de energía  $E_n$ . Si todas las  $E_n$  son iguales resulta una banda de energía cuyo ancho de banda se representa por  $B$ . Si existe una distribución estadística en los valores de  $E_n$  dentro de

un intervalo de energías  $W$ , Anderson mostró que la difusión de partículas (electrones) a través de estos puntos de malla puede ser posible en función del valor del cociente  $W/B$ .

En un esquema de bandas muy inmediato, podría decirse que como consecuencia de la presencia de puntos de malla con valores de energía aleatoriamente distribuidos, la forma de la misma se modifica (aparece más ensanchada) y en ésta pueden definirse una región de estados localizados (en los extremos) y una región de estados extendidos (al centro de la banda); la frontera entre éstos se llama *frontera de movilidad* y a cada una de éstas corresponde un valor de energía.

Cuando la energía de Fermi está en la región de estados localizados, la contribución de los estados extendidos a la conductividad puede ser obtenida mediante la ecuación de Kubo-Greenwood, se encuentra que:

$$\sigma = \sigma_{E_c} \exp[-(E_c - E_F)/k_B T], \quad \text{con } \sigma_{E_c} = 0.03e^2/\hbar L_i$$

donde  $E_c$  es el valor de la frontera de movilidad y  $\sigma_{E_c}$  es la conductividad en la frontera de movilidad (donde  $L_i$  es el recorrido libre medio,  $L_i$ , es comparable con la constante de malla). Se dice que este es un proceso activado, con una energía de activación que corresponde a la distancia entre la energía de Fermi y la frontera de movilidad. La dependencia con la temperatura de esta conductividad es la misma que la observada en semiconductores en los que la energía de Fermi cae en la brecha energética. La razón de esto deriva de que se ha supuesto que la contribución de los estados localizados por debajo de  $E_c$  no contribuyen a la conductividad, en el caso más general deben hacerse mayores correcciones [65].

En el caso de mallas desordenadas las energías de los estados localizados están dispersas en un intervalo amplio de valores de energía. Si, como parte del mecanismo de conductividad, se piensa en la probabilidad una transición, tendrían que establecerse los valores de las energías involucradas y en los entes capaces de proporcionar la energía de la transición. De inicio la probabilidad de transición puede pensarse regida por el factor de Boltzmann, en cuyo caso, los términos del exponente dependerán tanto de la distancia espacial como de los valores de la diferencia de energías de cada uno de los estados involucrados en la transición. Considerando que la energía de la transición entre los estados  $E_i$  y  $E_j$ , con  $E_j > E_i$ , puede ser proporcionada por un fonón de energía  $W = E_j - E_i$  (con  $W$  contenida en el espectro fonónico). En una situación en la que el par de estados referidos tengan la misma *longitud de localización*,  $\lambda$  (una medida de la extensión del estado) y a temperaturas suficientemente bajas (para que  $k_B T \ll W$ ), la probabilidad de la transición para un par de estados localizados, separados por una distancia  $R$ , estará dada por:

$$w_{ij} = w_0 \exp\left(-\frac{2R}{\lambda} - \frac{W}{k_B T}\right)$$

donde  $w_o$  se calcula con información particular sobre la interacción electrón-fonón. Para un valor fijo de  $W$  el valor de  $w_{ij}$  disminuye incrementando la distancia  $R$  y bajando la temperatura  $T$ .

En la obtención de la ecuación que relaciona a la conductividad con la temperatura se presentan dos alternativas, una de la que resultaría un mecanismo de saltos de intervalo (alcance) fijo (FRH) y la otra en el que estos saltos tienen intervalo (alcance) variable (VRH). Para temperaturas altas, en la que el número de fonones capaces de proporcionar la energía de la transición (salto) es muy grande, no existe distinción y en ambos casos el mecanismo que rige se define como térmicamente activado. A temperaturas bajas no existen fonones capaces de proporcionar la energía de la transición y el mecanismo por el que las partículas (electrones) acceden al estado  $E_j$  implica el fenómeno de tunelaje. Lo anterior implica que tanto el intervalo medio del salto  $\langle R \rangle$  como la diferencia de energías  $\langle W \rangle$  deben ser obtenidas optimizando los parámetros involucrados.

Si el estado inicial queda definido por  $R_i$ ,  $E_i$  en la vecindad de la energía de Fermi, debe encontrarse el valor del radio  $R$  que debe tener una esfera alrededor de  $R_i$  para encontrar un estado con  $E_j = E_i + W$  dentro de la misma. Si con  $g$  se representa a la densidad de estados (constante) en el intervalo de energías en consideración, el número de estados con energías entre  $E_i$  y  $E_i + W$  en una esfera de radio  $R$  es  $(\frac{4}{3}\pi R^3 g W)$ . Un estado se encontrará en  $W = (\frac{3}{4\pi R^3 g})$ . Si esta última ecuación se incorpora en la expresión del exponente para  $w_{ij}$  y se optimiza, se encuentra que  $\langle R \rangle$  es  $(\frac{9\lambda}{8\pi k_B T g})^{1/4}$  y  $\langle W \rangle$  es  $\frac{3}{4\pi \langle R \rangle^3 g}$ . Incorporando estos resultados en la probabilidad de transición  $w_{ij}$  se encuentra que la conductividad (que finalmente dependerá de la probabilidad de transición) estará dada por

$$\sigma(T) \propto \exp(-T_o/T)^{1/4}, \text{ con } T_o = \frac{5/2}{9\pi\lambda^3 k_B g}$$

que es la ecuación para la conductividad de Mott.

En un trabajo posterior en el que se contemplan las restricciones al mecanismo que impone la dimensionalidad  $d$  del sistema [69, 70], Mott obtiene una expresión general para la relación entre la conductividad y la temperatura del sistema:

$$\sigma(\vec{T}) \propto \exp(-T_o/T)^{1/(d+1)}$$

### 1.3.2 LAS PROPIEDADES DE LOS CUPRATOS DE CAPA INFINITA.

Los intentos de mostrar una visión panorámica de las investigaciones en cupratos superconductores parecieran mostrar un plano de coincidencia: "...el mecanismo de la nueva superconductividad puede ser encontrado en la física de los planos [CuO<sub>2</sub>]"

[71]. Este punto de consenso, en el caso de los cupratos de capa infinita, no ha sido fielmente reflejado y las propiedades magnéticas y de transporte de estado normal de estos sistemas no han sido tan intensamente investigadas como las de sus congéneres estructurales que sí presentan transición superconductor. La razón principal de esto puede deberse a la dificultad con la que se obtienen muestras de buena pureza, baste para ello señalar las características del diagrama de coexistencia de fases [107]. Esta misma dificultad implica que algunos de los estudios realizados se mantengan con la reserva inherente a la observación de fases ajenas a la de capa infinita. La superconductividad misma de los compuestos con portadores  $p$  en capa infinita, difícilmente hoy puede ser asociada con composiciones en esa estructura cristalina.

En consecuencia con lo anteriormente expuesto, las propiedades magnéticas mejor estudiadas corresponden a la fase  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ . A partir de medidas de dispersión de neutrones magnéticos se sabe que este compuesto es un antiferromagneto (AF) que puede ser mejor descrito como tridimensional (3D) con una temperatura de Néel ( $T_N$ ) de  $537 \pm 5$  K [4, 72], a diferencia del caso de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , que puede ser visto como bidimensional (2D) con una  $T_N = 300$  K y cuyo valor es fuertemente dependiente del contenido de oxígeno y de la concentración del "dopante". Los valores de las constantes de acoplamiento en  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  son  $J_{2D} \sim 1000$  K y  $J_{\perp} \sim 5$  K. A partir de estas valores puede establecerse que existe un fuerte superintercambio en los planos  $\text{CuO}_2$ , mientras que el acoplamiento entre un par de planos vecinos se origina de un intercambio directo entre los iones de Cu en estos planos adyacentes. El ordenamiento 3D que se propone resultaría entonces inducido por un débil acoplamiento antiferromagnético entre planos antiferromagnéticamente (2D) ordenados, cuya correlación, aunque intensa, fluctúa con el tiempo [4].

Mediante estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) Lombardi *et al.* [72] han mostrado que los momentos magnéticos de las entidades presentes en los planos  $\text{CuO}_2$  permanecen paralelos al mismo hasta una temperatura aproximada de 400 K. La diferencia fundamental entre el carácter antiferromagnético de las estructuras de los cupratos de capa infinita con respecto a las de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  puede ser explicada en términos del criterio para que prevalezca un ordenamiento 3D, según el cual éste existe cuando  $k_B T_N \sim J_{\perp} (\xi_{2D}/a)^2$ , con  $\xi_{2D}$  siendo la longitud de correlación y  $a$  el parámetro de celda. Esta relación puede relacionarse con el cociente  $J_{\perp}/J$ , que para los cupratos de capa infinita vale entre  $3 \times 10^{-3}$  a  $7 \times 10^{-2}$ , siendo de 2 a 3 órdenes de magnitud mayores que los de  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  [72]. Una relación interesante al respecto es la que resulta de comparar las estructuras cristalinas de los tres sistemas; mientras que en  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  los átomos de cobre de los planos  $\text{CuO}_2$  mantienen una vecindad de 6 átomos de oxígeno, en los de capa infinita el número de coordinación es cuatro y los planos  $\text{CuO}_2$  se consideran perfectamente planos [73].

Los estudios de RMN en  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  han mostrado también [73] que existe una

fuerte anisotropía en la susceptibilidad magnética y que como consecuencia de esto una parte considerable de los granos se orienta a los largo del campo magnético externo. Una contribución paramagnética, conocida como paramagnetismo de Van Vleck puede ser estimada a partir de estas mediciones. El análisis del tensor de desplazamiento magnético contiene dos terminos; uno contiene una contribución de espín (dependiente de la temperatura) y otro asociado con el magnetismo orbital [73]. La parte orbital resulta independiente de la temperatura debido a la separación energética entre el par de estados del Cu en los que se localizaría el hueco electrónico ( $3d_{z^2-r^2}$  y  $3d_{x^2-y^2}$ ). Por encima de  $T_N$ , Pozzi *et al.* [73], encuentran que el cociente de factores de desdoblamiento espectroscópicos es  $\chi_c^{espín}(T)/\chi_{ab}^{espín}(T) = (g_c/g_{ab})^2 \approx 1.2$ .

En uno de los primeros cupratos estructurados en capa infinita que fue sintetizado,  $Sr_{0.09}Ca_{0.91}CuO_2$ , Yamane *et al* [48] proponen que en altas temperaturas (20-200 °C) la conductividad eléctrica queda bien descrita por un mecanismo de activación del tipo Arrhenius, con portadores tipo  $p$  (termopotencia) el valor de la energía de activación es de 0.28 eV. El mecanismo de conducción eléctrica estudiado en muestras depositadas en película delgada con carácter  $p$  en sus portadores de carga, muestra que si la concentración de huecos es baja, como en  $Bi_{0.02}Sr_{0.1}Ca_{1.19}CuO_x$  en capa infinita, el comportamiento de la conductividad puede ser bien representado mediante una proceso de activación tipo Arrhenius [47] con una energía de activación de  $\sim 0.17$  eV. Para muestras con mayor contenido de Bi este mecanismo ya no es válido y el comportamiento eléctrico obedece a un mecanismo de saltos de intervalo variable (VRH), que de acuerdo con la ecuación propuesta por Mott [91],

$$\ln[\rho(T)] = \ln(\rho_o) + (T_o/T)^{1/(d+1)} \quad , \text{ con } T_o = c/k_B N(E_F)\lambda^d \quad (1.1)$$

(aquí  $d$  es la dimensionalidad del sistema,  $\lambda$  es la distancia de localización y  $c$  es una constante que también depende de la dimensionalidad del sistema), corresponde con un sistema donde el fenómeno de la conductividad eléctrica es esencialmente tridimensional (3D). Para concentraciones mayores de bismuto, los resultados obtenidos parecen ajustar mejor a un modelo de localización débil en el que la resistividad es proporcional a la temperatura elevada a una potencia  $s$ ,  $\Delta\rho = T^{-s}$ , cuyo valor varía entre 0.5 y 1.5 [47]. Esta descripción sin embargo, parece no ser buena para describir más ampliamente a los sistemas tipo  $p$  de capa infinita, ya que en  $Ca_{1-x}Li_xCuO_2$  (también en película delgada) el mecanismo de VRH bidimensional ajusta bien en el caso de  $x=0.25$ , pero para concentraciones mayores de Li no es posible un ajuste, ni tipo Arrhenius, ni el modelo de localización débil [49]. En películas de  $(Ca,Sr)CuO_2$ , Yakabe *et al.* [98] introdujeron iones Na para obtener un sistema de fórmula  $Ca_{1-x}Na_xCuO_2$ , ( $0 \leq x \leq 0.3$ ), en éste la resistividad se ajusta muy bien a una ecuación del tipo  $\rho = \rho_o \exp \{ (T_o/T)^{1/3} \}$ , lo que hace proponer a los autores que la conductividad se lleva a cabo por un mecanismo de saltos de intervalo variable (VRH) con mediación fonónica; debe mencionarse además, que los análisis de la estructura de esta película no corresponden a un estado de oxidación de Cu(II) y que existe tal distorsión en la

estructura cristalina, que difícilmente se trata de la fase tetragonal de capa infinita en todo el intervalo de composición a que refieren los autores.

El carácter (signo) de los portadores de carga es un tema aún controversial en los cupratos de capa infinita. El comportamiento de los parámetros de celda como función del contenido de  $\text{Ln}^{3+}$  hace pensar, por ejemplo, que en los sistemas tipo  $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{CuO}_2$ , ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Gd}$ ), se trata de un "dopaje" con electrones [26]. Mediante experimentos de termopotencia eléctrica en  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  ( $x = 0.1$ ,  $T_c \approx 43\text{K}$ ), Er *et al.* [50] mostraron que el carácter de los portadores de carga es de signo negativo. A una conclusión similar se llega mediante espectroscopía de absorción de rayos-X [51]. Para películas delgadas de  $\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ , experimentos de efecto Hall indican [53] que los portadores de carga podrían tener la misma naturaleza, contra lo que inicialmente se ha reportado para los sistemas como  $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1-x}\text{CuO}_{2-x}$ ,  $x \approx 0.1$ , cuya temperatura crítica depende de manera importante de las condiciones oxidantes o reductoras en las que se preparan. Para estos sistemas la valencia formal de  $\text{Cu}^{(2+p)}$ , determinada por yodometría, es mayor que 2 si la muestra se obtiene en condiciones oxidantes ( $T_c \sim 110\text{K}$ ) y menor que 2 si las muestras se obtienen en condiciones reductoras ( $T_c \sim 40\text{K}$ ). Las muestras obtenidas en atmósfera inerte no son superconductoras y la valencia reportada para Cu es de 1.997 [33]

La superconductividad de los cupratos de capa infinita ha sido un tema muy discutido, más en el caso de los compuestos que se han propuesto como tipo  $p$ . Los estudios de la estructura de estos compuestos han establecido una relación entre la presencia de defectos en estos compuestos y la incidencia de superconductividad. Una de las características electrónico-estructurales en todos los cupratos superconductores de alta temperatura crítica, es la existencia de una fuente de portadores de carga en la vecindad de los planos  $[\text{CuO}_2]$ . En el caso de los sistemas del tipo  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1-x}\text{CuO}_2$ , para los que se reporta [55, 56, 57] una  $T_c$  entre 80 y 110 K, se ha encontrado que los defectos estructurales se sitúan a lo largo del eje  $c$ , de forma que una secuencia para definir esta presencia de defectos sería:  $\text{Sr}_{1-x}/\text{CuO}_{2-\delta}/\text{Sr}_{1-x}$ . Los estudios microestructurales [58, 59, 60] han mostrado que en las condiciones de síntesis en las que se obtienen estos sistemas, aparece una serie de compuestos de fórmula general  $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}$  y que consiste de una secuencia de capas del tipo  $\text{Sr}_2\text{O}_{1+\delta}$  que se alternan en el eje  $c$  con entidades tipo  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}$ . La formación de estas entidades, minoritarias, podría darse a manera de incrustaciones en las estructuras de capa infinita,  $\text{ACuO}_2$ , y funcionarían en éstas como reservorios de carga [34]. Con estas consideraciones se ha pretendido "funcionalizar" a las entidades vecinas de los planos  $[\text{CuO}_2]$  en los cupratos superconductores en términos del número de coordinación del cobre: una coordinación 4 conduce a superconductividad tipo  $n$ , mientras que los números de coordinación 5 y 6 conducen a compuestos superconductores tipo  $p$  [10]. De igual forma se propone que la compresión del enlace Cu-O conduce a compuestos con un comportamiento de portadores de carga tipo  $p$  y que las tensiones en el mismo son necesarias para portadores tipo  $n$  [121, 122]. Es con base en lo an-

teriormente expuesto, que se piensa que la superconductividad tipo  $p$  no se da en compuestos de capa infinita, en el sentido de fase pura, ya que lo que se observa en las imágenes de microscopía electrónica corresponde con una discontinuidad a lo largo de  $c$  [61].

El carácter de los portadores de carga en los cupratos de capa infinita en los que se ha sustituido a un elemento divalente por un trivalente (comúnmente una tierra rara), ha sido corroborado tanto por experimentos de termopotencia como por medidas de efecto Hall y espectroscopia XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) [62]. Los estudios realizados por G. Er *et al.* [62] han señalado que la estructura electrónica del Cu no muestra variaciones importantes con la temperatura y que hay un valor de la concentración de  $\text{La}^{3+}$ , en  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , por encima de la cual las variaciones en la concentración del sustituyente ya no tiene un efecto importante en la carga de los planos  $\text{CuO}_2$ . Este valor se estima alrededor de 0.10 electrones por sitio de átomo de Cu. Debe señalarse aquí, que este efecto es calculado solamente de consideraciones estequiométricas, sin tomar en cuenta las que resultan del efecto de contracción de la celda unitaria que se da cuando los cationes trivalentes son incorporados en la misma [33, 64]. También mediante experimentos de espectroscopía de fotoemisión de la banda de valencia, Klauda *et al.* [63], muestran la existencia de un estado trivalente para Nd en el sistema  $\text{Sr}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{CuO}_{2-\delta}$ , que implicaría la existencia de portadores tipo  $n$ .

Sobre la manera en la que cambian las propiedades de los compuestos de capa infinita como función de la presión, se ha observado que este factor no es el único determinante; las condiciones oxidantes o reductoras (además de la composición) a las que se someten las muestras durante la fase de síntesis, parecen determinar si la muestra ha de ser o no superconductora. Una vez que la muestra presenta transición al estado superconductor, la fracción superconductora parece determinada por la presión a la que fue sometida [99]. En el caso de los sistemas tipo  $p$  la concentración de portadores debía estar relacionada con concentración de defectos, las nuevas estructuras propuestas [35, 100] hacen ahora que la relación entre estructura y tipo de portadores sea tomada con reserva. El valor de la  $T_c$  como función de la presión, muestra en sistemas tipo  $n$ , como  $\text{Sr}_{0.84}\text{Nd}_{0.16}\text{CuO}_2$  y  $\text{Sr}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}\text{CuO}_2$ , un comportamiento diferente a lo que se observa en otros compuestos superconductores en los que también los electrones son los portadores de carga. Para el primero el valor es de  $\frac{dT_c}{dP} = 0.06 \pm 0.02 \text{ K/kbar}$  [102], mientras que para  $\text{Sr}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}\text{CuO}_2$  es casi cero [101]. Para  $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$  y  $\text{SrCuO}_2$ , típicamente de tipo  $p$ , los valores de  $\frac{dT_c}{dP}$  son 0.7 y 2.1  $\text{K/GPa}$  respectivamente.

Con todo y la complejidad de las estructuras que se proponen para explicar la incidencia de superconductividad en los cupratos de capa infinita con portadores  $p$ , prevalece la idea de que el fenómeno está necesariamente asociado a los planos  $\text{CuO}_2$ ; el problema resulta cuando se desea proponer la estructura de los llamados reservorios

de carga, que en la imagen general de los cupratos superconductores, son estructuras vecinas de los planos  $\text{CuO}_2$ . Esta dificultad no existe en las capas infinitas sustituidas con iones trivalentes, esta estructura simple parece ser la única, que mostrando sólo capas infinitas, sí es superconductora. Debe señalarse también que la estructura tetragonal de capa infinita, superconductora o no, sigue siendo el sistema estructuralmente más simple que contiene a los elementos comunes de la superconductividad de alta  $T_c$ . Representa el modelo ideal que puede permitir establecer de manera más directa las relaciones entre la estructura-composición y las propiedades físicas; se presenta como el prototipo de estudio en el abordaje de los llamados cupratos superconductores complejos.

#### 1.4 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS.

Los sistemas superconductores que más atención han recibido en cálculos sobre estructura electrónica corresponden a los denominados 214 ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) y 123 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) [115, 11]. Los resultados, en relación con el trabajo que aquí se presenta, hacen referencia a un valor relativamente bajo en la densidad de estados al nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , y a los valores esperados para la constante de Sommerfeld,  $\gamma$ , destacando en esta última, la gran dependencia de este valor con respecto a la dirección cristalográfica [116]. Para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , los valores más ampliamente aceptados para  $N(E_F)$  tienen un intervalo de 5.5 – 6.8 [estados/eV celda (dos espines)] con un  $\gamma$  de  $\sim 14$  [ $\text{mJ/mol K}^2$ ] [115, 117]. Para  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  los valores representativos son  $N(E_F) \sim 1.5$  [estados/eV- átomo de Cu] y  $\gamma \sim 3.4$  [ $\text{mJ/mol K}^2$ ] [117].

Tanto desde el punto de vista de los cálculos de la estructura electrónica, como de las propiedades físicas de los cupratos superconductores, se puede establecer una estrecha similitud entre los sistemas que presentan capa infinita y aquéllos que presentan la estructura denominada  $T'$  214 (ver la Fig.1.3) [41, 42]. Ambos carecen de átomos de oxígenos apicales y los espectros de XANES también muestran una señal asociada con un estado  $3d^{10}$  que se ve incrementada con el contenido de un ion trivalente [74, 75, 76]. En ambas estructuras predomina un desdoblamiento del campo cristalino de  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación cuadrada plana con ligantes  $\text{O}^{2-}$ . En las dos existen también el mismo arreglo de cuatro oxígenos coordinados a Cu y una vecindad de dos Cu, igual para cada uno de los oxígenos. Aquí los orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  del Cu se mezclan con los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  del oxígeno para formar los orbitales de antienlace  $3d_{x^2-y^2}(\text{Cu}) - 2p_x - 2p_y(\text{O})$  que de acuerdo con un modelo tipo Hubbard, muestran un desdoblamiento adicional para dar origen a una banda inferior llena (LHB) y una banda superior vacía (UHB), debido a la repulsión ( $U_d$ ) entre los electrones de la banda  $3d_{x^2-y^2}(\text{Cu}) - 2p_x - 2p_y(\text{O})$  [118, 119]. De esta manera se forma una banda de transferencia de carga tipo Hubbard, que durante el proceso de dopaje con electrones da lugar a la ocupación en la UHB (con un carácter predominantemente  $3d$ ) y que no tiene efecto sobre la banda  $2p$  de oxígeno [62]. El proceso de "dopar" con huecos, equivale en este esquema, a disminuir el nivel de Fermi por debajo del nivel de  $2p$ , dando como resultado que los huecos

formados tengan un carácter  $2p - O$ .

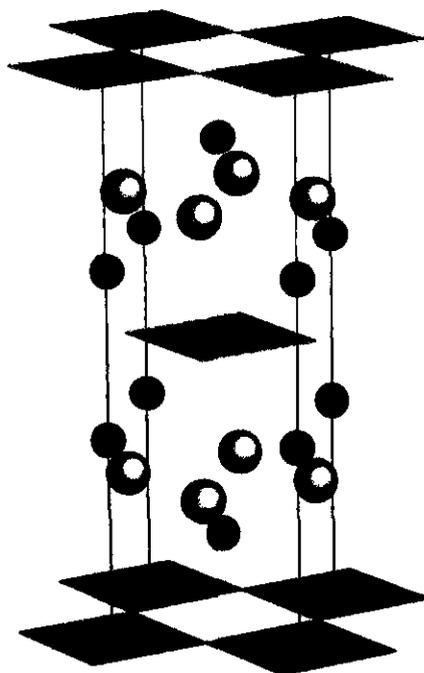


Figura 3  $(Nd,Ce)_2CuO_4$  con estructura  $T'$  ( $I4/mmm$ , No139) reportados por Tokura [41]. Los círculos de mayor tamaño representan átomos de oxígeno; los círculos oscuros, átomos de Nd(Ce) y se han mostrado los planos  $CuO_2$ , ocultando los átomos.

En estudios teóricos sobre la estructura electrónica en el sistema  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$  realizados por Novikov *et al.* [17] en los que se incorporan parámetros estructurales obtenidos experimentalmente, se muestra que la estructura de bandas exhibe características similares a las de otros cupratos: un fuerte carácter bidimensional y una baja densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. También se reporta interacción (enlace) entre capas a lo largo del eje  $c$ , en lo que constituye los niveles profundos de la estructura de bandas. De igual manera los estados de valencia de Ca y Sr están localizados por encima del nivel de Fermi, lo que hace que la naturaleza del enlace Ca(Sr)-O sea predominantemente iónico. Otra característica importante de estos resultados es que la función de onda muestra muy diferente hibridación cuando es analizada en la dirección  $c$  y en el plano  $ab$ ; a lo largo del eje  $c$  es casi inexistente ésta. El análisis de densidad de carga, por otra parte, muestra un valor nulo en la vecindad de los sitios de los átomos de Ca(Sr), lo que significa que los átomos de calcio(estronecio) no contribuyen directamente al enlace. La anterior descripción muestra que los átomos de Ca(Sr) actúan solamente como donantes de carga y que los cambios en la concentración de las especies Ca y Sr en  $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$  no implicarían un cambio importante en la estructura de bandas del sistema estudiado [17].

Los cálculos de estructura electrónica en un sistema en el que se reemplaza al  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{Nd}^{3+}$ , construyendo una celda del tipo  $\text{Sr}_3\text{Nd}(\text{CuO}_2)_4$ , que intenta reproducir la composición de la fase superconductora [88], muestra las características que se han mencionado anteriormente para  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ , con la diferencia de que la introducción de neodimio aporta una cantidad significativa de carga en su entorno (planos de  $\text{CuO}_2$ ). Esta misma tendencia, pero exacerbada, se observa de los cálculos de estructura electrónica en  $\text{Sr}_3\text{Ln}^{4+}(\text{CuO}_2)_4$ [88].

Mediante estudios de movilidad Hall, Jones *et al.* [89] han encontrado que a diferencia de los cupratos superconductores complejos, donde ésta depende de la temperatura como  $T^{-2}$ , en películas de  $\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$  y  $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CuO}_2$  esta dependencia va como  $T^{-3}$ . Esta diferencia en la dependencia con la temperatura es importante, una vez que se ha admitido el carácter bidimensional en la estructura electrónica de los sistemas de capa infinita. Su significado es que las dispersiones electrónicas observadas en los cupratos complejos tienen como origen una interacción electrón-electrón interbanda y no resultan de un mecanismo espín-hueco [89]. La movilidad Hall y su dependencia con la temperatura en los citados sistemas, estaría asociada con un anidamiento de la superficie de Fermi, que resultaría de mecanismos no convencionales como defectos en el orden magnético en los compuestos.

Los estudios de conductividad óptica realizados por Dore *et al.* [111] en películas de compuestos con estructura de capa infinita, en condiciones que permiten suponer un comportamiento tipo  $p$  ( $\text{SrCuO}_{2-y}$ ) y tipo  $n$  [ $(\text{Ca,Sr})_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ ], muestran que los espectros reproducen fielmente el de otras estructuras en las que sí existen átomos en posición apical; concluyendo además que las excitaciones polarónicas observadas en los cupratos superconductores no dependen de la existencia de cadenas, oxígenos apicales u otra especies fuera del plano [ $\text{CuO}_2$ ] [111].

Desde el punto de vista de las teorías de la superconductividad de los compuestos de cobre, el análisis de los procesos elementales que ocurren en los planos de [ $\text{CuO}_2$ ] y los acoplamientos de corto y largo alcance entre estos planos, resulta determinante para comprender los procesos que rigen el comportamiento del estado normal en este tipo de compuestos. A la fecha no existe un estudio amplio que contemple a la entidad [ $\text{CuO}_2$ ] [87]. Existen razones, asociadas a la alta simetría de los compuestos de capa infinita, que hacen pensar que pueden tomarse como el punto de partida de toda explicación. Desde el punto de vista más elemental de las propiedades físicas observadas en compuestos a base de cobre con estructuras más complejas, se piensa que estas interacciones pudieran estar influidas y ocultas por la complejidad misma, que está ligada a la extensión de la unidad estructural básica. Esta situación ha sido planteada desde el inicio de las investigaciones en estructura electrónica de los cupratos superconductores; buena parte del trabajo en este campo ha consistido en la capacidad de poder explicar sus propiedades con base en los cálculos de sistemas estructuralmente más simples como pueden ser los generados a partir de semiceldas

y cúmulos [115, 11]. A través de estos se ha intentado explicar el comportamiento de estructuras más complejas y el efecto de la presión, la composición, la estequiometría o la sustitución de elementos en una familia de estructuras [120].

### 1.5 OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Obtención de fases de alta pureza de compuestos con estructura tetragonal de capa infinita en el sistema  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ , preparados en condiciones de presión atmosférica. Hacer una caracterización de sus propiedades estructurales, químicas (estequiometría en oxígeno) y de sus propiedades magnéticas y de transporte eléctrico en el intervalo 2-300 K.

La incorporación de iones magnéticos en la estructura, procurando la mayor cantidad de estos en compuestos de fórmula general  $(\text{Ca},\text{Sr})_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ ); preservando la estructura cristalina del compuesto anfitrión. Estudiar sus propiedades estructurales, químicas (estequiometría en oxígeno), magnéticas y de transporte eléctrico en la región de bajas temperaturas con el propósito de hacer una propuesta sobre el efecto de los "electrones magnéticos" [127] en las mismas propiedades.

A partir de las características de las medidas de resistividad contra temperatura, hacer una propuesta sobre el mecanismo de conducción eléctrica de los compuestos de fórmula  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  y de aquéllos con  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , intentando establecer una relación de este comportamiento con la composición, el tipo de sustituyente, las características estructurales y de estado de oxidación (contenido de oxígeno) de los compuestos.

Determinar, a partir de las medidas de susceptibilidad magnética, los valores de los momentos magnéticos efectivos de los cationes involucrados. Con base en el análisis del comportamiento de los parámetros de celda de la estructura cristalina y las resistividades eléctricas de las soluciones sólidas preparadas, hacer una propuesta con respecto a la estructura de bandas en la vecindad del nivel de Fermi y la manera en la que ésta se modifica como consecuencia de la incorporación de los elementos que se han usado para remplazar al Sr.

**1.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

1. J.B. Torrance and R.M. Metzger, *Physical Review Letters* **63**, 1515 (1989).
2. M. Muroi, *Physica C* **219**, 129 (1994).
3. K. Kinoshita and T. Yamada, *Nature* **357**, 313 (1992).
4. D. Vaknin, E. Caignol, P.K. Davies, J.E. Fisher, D.C. Johnston, and D.P. Goshornn, *Physical Review B* **39**, 9122 (1989).
5. Y.K. Tao, Y.Y. Sun, P.H. Hor and C.W. Chu, *Jornal of Solid State Chemistry* **105**, 171 (1993).
6. S. Santoro, F. Beech, M. Marezio and R.J. Cava. *Physica C* **156**, 693 (1988)
7. T. Arima and Y. Tokura. Design of New Cuprate Superconductors and Prediction of their Structures. En *Chemistry of High Temperature Superconductors*. C.N.R. Rao, Ed. World Scientific (1991).
8. E. Takayama-Muromachi, *Chemistry of Materials* **10**, 2686 (1998).
9. J. Hauck and K. Mika, *Physica C* **282-287**, 453 (1997).
10. Y. Tokura, and T. Arima, *Japanese Journal of Applied Physics*. **29**, 2388 (1990).
11. K.K. Singh and P.P. Edwards, *Advances in Solid-State Chemistry* **3**, 99 (1993).
12. T. Kawai, Y. Egami, H. Tabata, and S. Kawai, *Nature* **349**, 200 (1991).
13. H. Takahashi, N. Mori, M. Azuma, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C* **227**, 395 (1994).
14. J.G. Bednorz and H.K. Müller, *Z. Phys. B* **64**,189 (1986).
15. C.N.R. Rao and A.K. Ganguli, *Chemical Society Reviews* **24**, 1 (1995).
16. D.R. Harshman and A.P. Mills, Jr. *Physical Review B* **45**, 10684 (1992).
17. D.L. Novikov, V.A. Gubanov and A.J. Freeman, *Physica C* **210**, 301-307 (1993).
18. A.W. Sleight, M.A. Subramanian and C.C. Torardi, *MRS Bulletin*, january 1989, 45 (1989).
19. T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy and R.S. Roth, *Nature* **334**, 231 (1988).
20. J. Zhao, C. Dong, Y.X. Fan, F. Wu, H. Chen, G.C. Che and Z.X. Zhao, *Physica C* **264**, 19 (1996)
21. G. Tavizón and R. Escudero, *en preparación*.
22. C.J. Liu, S. Koriyama and H. Yamauchi, *Physica C* **215**, 395 (1993).
23. J. Ramírez-Castellanos, Y. Matsui, M. Vallet-Regí and J.M. Gonzalez-Calvet, *Solid State Ionics* **101-103**, 205 (1997).
24. M. Kato, I. Nagai and Y. Koike, *Solid State Ionics* **108**, 275 (1998).
25. M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi and Y. Bando, *Physica C* **176**, 441 (1991).
26. M.G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J.B. Goodenough and T. Markert, *Nature* **351**, 549 (1991).
27. S. Kikkawa, G. Er and F. Kanamaru, *Applied Superconductivity*, **1**, 487 (1993).
28. G. Er, S. Kikkawa and F. Kanamaru, *Physica C* **235-240**, 983 (1994).

29. H. Shaked, Y. Shimakawa, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, J.D. Jorgensen, P.D. Han and D.A. Payne, *Physical Review B* **51**, 11784 (1995).
30. La tabla está tomada de: Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C* **235-240**, 29 (1994).
31. M. Takano, Z. Hiroi, M. Azuma and Y. Takeda, in *Chemistry of high Temperature Superconductors*, C.N.R. Rao, Ed. p. 243. World Scientific.(1991)
32. M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando and Y. Takeda, *Nature* **356**, 775 (1992)
33. Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma and Y. Takeda, *Nature* **364**, 315 (1993).
34. G. Radaelli and J.D. Jorgensen, *Nature* **364**, 286 (1993).
35. S. Tao and H.U. Nissen, *Physical Review B* **51**, 8638 (1995).
36. Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
37. C. Murayama, N. Mori, S. Yomo, H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Nature* **339**, 293 (1989).
38. Y. Tokura, A. Fujimori, H. Matsubara, H. Watabe, H. Takagi, S. Uchida, M. Sakai, H. Ikeda, S. Okuda and S. Tanaka, *Physical Review B* **39**, 9704 (1989).
39. H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Physical Review Letters* **62**, 1197 (1989).
40. Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido and S. Uchida, *Physical Review B* **41**, 11657 (1990).
41. H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodriguez, F. F. Owen, R. L. Hitterman and J. D. Jorgensen. *Crystal Structures of the High- $T_c$  Superconducting Copper-Oxides*. Elsevier Science B.V. Amsterdam (1994).
42. M. Klauda, J. Kark, C. Fink, P. Lunz, G. Saemann-Ischenko, F. Rau, and K.-J. Rnage, *Journal of Superconductivity* **7**, 485 (1994).
43. M. Marezio and J. Chenavas, *Journal of Solid State Chemistry* **121**, 24 (1996).
44. N. Kobayashi, Z. Hiroi and M. Takano. *Journal of Solid State Chemistry* **132**, 274 (1997).
45. A. Podlesnyak, A. Mirmelstein, A. Voronin, B. Goshchitskii, T. D'yachkova, H. Kadyrova, V. Zubkov, Y. Zainulin, V. Kochetkov, E. Khlybov, R. Rozenkranz and A. Furrer, *Physica C* **230**, 311 (1994)
46. A. Podlesnyak, A. Mirmelstein, A. Voronin, B. Goshchitskii, T. D'yachkova, P. Fisher, R. Rozenkranz and A. Furrer, *Physica C* **235-240**, 1001 (1994).
47. X.M. Xie, C. Hatterer, V. Mairret, C.F. Beuran, C. Coussot, C. Deville Cavelin, B. Eustache, P. Laffez, X.Z. Xu, and M. Laguës, *Applied Physics Letters* **67**, 1671 (1995).
48. H. Yamane, Y. Miyasaki and T. Hirai, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **97**, 140 (1989).
49. K. Kubo and H. Yamauchi, *Physical Review B* **49**, 1289 (1994).
50. G. Er, S. Kikawa, F. Kanamaru Y. Miyamoto, S. Tanaba, M. Sera, M. Sato, Z. Hiroi, M. Takano and Y. Bando, *Physica C* **196**, 271 (1992).
51. J. D. Jorgensen, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.L. Wagner, S. kikawa, G. Er and F. Kanamaru, *Phys. Rev. B* **47**, 14654 (1993).

52. U. Amador, E. Moran y M.A. Alario-Franco, *Anales de Química* **87**, 1046 (1991).
53. D.P. Norton, B.C. Chakoumacos, E.C. Jones, D.K. Christen and D.H. Lowndes, *Physica C* **217**, 146 (1993).
54. Z. Hiroi, M. Azuma and M. Takano, *Physica C* **208**, 286 (1993).
55. Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, and Y. Bando, *Physica C* **185-189**, 523 (1991).
56. Z. Hiroi, M. Takano, A. Azuma, and Y. Takeda, *Nature* **356**, 775 (1993).
57. X.J. Zhou, J.W. Li, F. Wu, J.Q. Li, B. Yin, S.L. Jia, Y.S. Yao, and Z.X. Zhao, *Physica C* **223**, 30 (1994).
58. S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, and N. Mori, *Physica C* **208**, 164 (1993).
59. S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, and N. Mori, *Physica C* **212**, 315 (1993).
60. Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, *Nature* **364**, 317 (1993).
61. X. Zhou, F. Wu, B. Yin, Ch. Dong, J. Li, W. Zhu, S. Jia, Y. Yao, and Z. Zhao. *Physica C* **233**, 311 (1994).
62. G. Er, S. Kikkawa, M. Takahashi, and F. Kanamaru, *Physica C* **276**, 315 (1997).
63. M. Klauda, J. Markl, C. Fisk, P. Lunz, G. Saemann-Ischenko, F. Rau, K.-J Range, R. Seemann and R.L. Johnson, *Physical Review B* **48**, 1217 (1993).
64. M. Takano, *Journal of Superconductivity* **7**, 49 (1994).
65. O. Madelung, *Introducción to Solid State Theory*. Spinger-Verlag. Berlin (1981). p. 211.
66. P.A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Oxford Science Publications, GB (1992). Ver también P.A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford Science Publications. GB (1987).
67. N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis. GB(1990).
68. M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Metal-Insulator transitions, *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039 (1998).
69. T. Ando, A. Fowler and F. Stern, Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, *Reviews of Modern Physics* **54**, 437 (1982).
70. P. Lee and T.V. Ramakrishnan, Disordered Electronic Systems, *Reviews of Modern Physics* **57**, 287 (1985).
71. M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, G. Shirane and Y. Endoh, Magnetic, Transport and optical properties of Monolayer Copper Oxides, *Reviews of Modern Physics* **70**, 897 (1998).
72. A. Lombardi, M. Mali, J. Ross, D. Brinkmann and I. Mangelschots, *Physical Review B* **54**, 93 (1996).
73. R. Pozzi, M. Mali, M. Matsumura, F. Raffa, J. Ross and D. Brinkmann, *Physical Review B* **56**, 759 (1997).
74. N. Kosugi, H. Kondo, H. Tajima, and H. Kuronda, *Chem. Phys.* **135**, 149 (1989).
75. N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Physical Review B* **41**, 131 (1990).

76. H. Oyanagi, Y. Tokoyama, H. Yamaguchi, Y. Kuwuhara, Y. Yatamaya, and Y. Nichihara. *Physical Review B* **42**, 10136 (1990).
77. P. Levitz, M. Crespín, and L. Gatiénaú, *J. Chem. Soc. , Faraday Transactions 2*, **79**, 1195 (1983).
78. S. Gopalan, T.M. Rice, and M. Siegrist, *Physical Review B* **49**, 8901 (1994).
79. M. Takano, *Physica C* **263**, 468 (1996).
80. E. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
81. D. Scalapino, *Nature* **377**, 12 (1995).
82. T.M. Rice, *Physica C* **282-287**, xix (1997).
83. T.M. Rice, *Physica B* **241-243**, 5 (1998).
84. E. Dagoto, *JOM*, October 1997, p. 18.
85. M. Huehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kinoshita, *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 2764 (1996).
86. S. Maekawa, *Science* **273**, 1515 (1996).
87. D.R. Harsman and A.P. Mills, Jr. *Physical Review B* **45**, 10684 (1992).
88. V.V. Babenko, V.G. But'ko, V.A. Voloshin, I.M. Resnik, and E.V. Foskarino, *JETP Lett.* **61**, 663 (1995).
89. E. Jones, D.P. Norton, D. Christen, and D. Lowndes, *Physical Review Letters* **73**, 166 (1994).
90. G. Berg, W. Pietzuch and D. Rienen, *Journal of Solid State Chemistry* **108**, 395 (1994).
91. N.F. Mott and E.A. Davies, *Electronic Processes in Non-crystalline Systems*, Clarendon, Oxford (1979).
92. J. Karpinski, H. Schwer, I. Mangelschots, K. Conder, A. Morawski, T. Lada, and A. Paszewin, *Physica C* **234**, 10 (1994).
93. A. D. Robertson, P.V.P.S.S. Sastry and A.R. West, *Journal of the European Ceramic Society*, **16**, 637 (1996).
94. S. Kikkawa, N. Kato, N. Taya, M. Tada and F. Kanamaru, *Journal of the American Ceramic Society*, **78**, 1387 (1995).
95. N. Sugii, K. Kubo, M. Ichikawa, K. Yamamoto, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Japanese Journal of Applied Physics*, **31**, L307R (1992).
96. X. Li, T. Kawai and S. Kawai, *Japanese Journal of Applied Physics*, **31**, L934 (1992).
97. W. Wider, L. Bauernfeind, W. Hofmann, M. Stebani and H.F. Baun, *Physica C* **235-240**, 997 (1994).
98. H. Yakabe, A. Kume, J.G. Wen, M. Kosuge, Y. Shiohara, and N. Koshisuka, *Physica C* **232**, 371 (1994).
99. C. Prouteau, P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chailout and J.L. Tholence, *Physica C* **228**, 63 (1994)
100. H. Zhang, Y.Y. Wang, H. Zhang, V.P. Dravid, L.D. Marks, P.D. Han, D.A. Payne,

- P.G. Radaelli and J.D. Jorgensen, *Nature* **370**, 352 (1994).
101. H. Takahashi, N.Mori, M. Azuma, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C* **227**, 395 (1994).
  102. C.L. Wooten, Beom-hoan O, J.T. Market, M.G. Smith, A. Manthiran, and J.B. Goodenough, *Physica C* **192**, 13 (1992).
  103. D.P. Norton, B.C. Chakoumacos, J.D. Budai, and D.H. Lowndes, *Applied Physics Letters* **62**, 1679 (1993).
  104. S.S. Yom, N. Kubota, H. Sakai, and Y. Shiohara, *Physica C* **235-240**, 985 (1994).
  105. S. Oda, M. Kobayashi, and H. Zama, *Physica C* **235-240**, 979 (1994).
  106. N. Sugii, M. Ichikawa, K. Hayashi, K. Kubo, K. Yamamoto, and H. Yamauchi, *Physica C* **213**, 345 (1993).
  107. K. Kobayashi, Y. Ishihara, S. Matsushima, and G. Okada, *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, L1931 (1991).
  108. H.S. Wang, W. Dietsche, L. Viczian, and X.-Q. Pan, *Physica C* **235-240**, 977 (1994).
  109. N. Sugii, M. Ichikawa, K. Kubo, T. Sakurai, K. Yamamoto, and H. Yamauchi, *Physica C* **196**, 129 (1992).
  110. A. Gupta, B. Mercey, H. Hervieu, and B. Raveau, *Chemistry of Materials* **6**, 1011 (1994).
  111. F. Dore, P. Calvani, G. De Marzi, A. Paolone, S. Lupi, G. Balestrino, G. Petrocelli, and R. Desfeux, *Solid State Communications* **104**, 41 (1997).
  112. D.P. Norton, B.C. Chakoumakos, J.D. Budai, D.H. Lowndes, B.C. Sales, R.J. Thompson and D.K. Christen, *Science* **265**, 2074 (1994).
  113. Ch. Niu and C.M. Lieber, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 3570 (1992).
  114. D.B. Chrisey, *JOM*, october 1997.
  115. W.E. Pickett, *Reviews of Modern Physics* **61**, 433 (1989).
  116. referido por: M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill International Editions, Singapore (1996). p 321.
  117. Ch. P. Poole, H.A. Farach and R.J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, San Diego (1995). p 94.
  118. L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Physical review B* **40**, 2217 (1989).
  119. E. Pellegrin, N. Nücker, J. Fink, L.S. Molodtsov, A. Gutiérrez, E. Navas, O. Strelbel, Z. Hu, M. Domke, G. Kaindl, S. Uchida, Y. Nakamura, J. Markl, M. Klauda, G. Saemann-Ischenko, A. Krol, J.L. Peng, Z.Y. Li, and R.L. Greene, *Physical Review B* **47**, 3354 (1993).
  120. I. Panas and R. Gatt, *Chemical Physics Letters* **259**, 241 (1996). y I. Panas and R. Gatt, *Chemical Physics Letters* **259**, 247 (1996).
  121. J.T. Markert, K. Mochizuki, and A.V. Elliott, *Journal of Low Temperature Physics* **105**, 1367 (1996).
  122. J.B. Goodenough and A.Manthiram, *Journal of Solid State Chemistry* **88**, 115 (1990).

123. X. Zhou, Y. Yao, Ch. Dong, J. Li, S. Jia and Z. Zhao, *Physica C* **219**, 123 (1994).
124. M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusaka, *Physica C* **159**, 375 (1989).
125. Z. Xingjiang, Y. Yushu, J. Shunlian, D. Chen, Z. Zhongxian, *Journal of Materials Science* **30**, 952 (1995).
126. X. Zhou, J. Li, Ch. Dong, J. Li, S. Jia, Y. Yao and Z. Zhao, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 832 (1994).
127. C.M. Hurd, *Varieties of Magnetic Order in Solids*, *Contemp. Physics* **23**, 469 (1982).

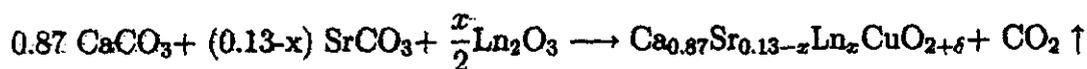
## Capítulo 2

### CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES.

#### 2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

Por resultar conveniente para los fines de notación, en el presente trabajo se tratarán a los elementos Y, Nd, Gd y Dy con la denominación de lantánidos (Ln). Estrictamente hablando, esta notación es sólo válida para los 14 elementos que siguen al lantano en la clasificación periódica de los elementos. A manera de justificación de lo anterior, podríamos mencionar que esta denominación les es común en los tratados de química que abordan el estudio de estos elementos [1].

Las muestras del presente trabajo se prepararon por técnica convencional de reacción en estado sólido. Los reactivos utilizados fueron  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ ; todos ellos reactivos de alta pureza ( $\geq 4N$ ). En el caso de los óxidos de tierras raras, estos fueron previamente decarbonatados sometiendo a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Con base en la ecuación:



se realizó la mezcla de los polvos en mortero de ágata. Sobre la cantidad estequiométrica determinada de  $\text{CuO}$  se agregó un 5% adicional. Las mezclas fueron calcinadas, por ascenso lento, hasta una temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Después de 24 horas de reacción se realizó una segunda molienda que se sometió ahora a  $950^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 72 horas; después de ésta, las muestras fueron compactadas con una presión de  $\sim 1\text{GPa}$  para obtener pastillas en las que la secuencia de molienda y calcinación se repitió por tres veces más, sometiendo las pastillas a una temperatura muy próxima a la temperatura de fusión de las muestras. En este valor de la temperatura es donde se ha observado que ocurre la formación de una fase de mayor pureza [2, 4]. La temperatura de fusión de estos compuestos depende del contenido de Ln y de la presión parcial de oxígeno [3]. Para las muestras de nuestro estudio el valor de la temperatura de fusión se ubicó entre  $970$  y  $985^\circ\text{C}$ . Un procedimiento visual que resultó muy útil (corroborado por análisis de difracción de rayos-X de los polvos), consistió en observar la homogeneidad de las muestras al microscopio óptico; las mejores muestras exhiben

brillo con granos cristalinos de alrededor de 0.2 mm por lado. El contenido de los productos de la reacción se siguió mediante difracción de rayos-X de los polvos. Por este procedimiento se determinó el intervalo de composición dentro del cual se conserva la estructura tetragonal de capa infinita (grupo espacial  $P4/mmm$ , No.123). Para el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  se encontró que el límite de solubilidad del sistema está en el intervalo  $0.08 \leq x \leq 0.16$ ; para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ ,  $0.0 \leq x \leq 0.045$ ; para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{2+\delta}$  y  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_{2+\delta}$ ,  $0.0 \leq x \leq 0.04$  y para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_{2+\delta}$ ,  $0.0 \leq x \leq 0.045$ . No existen reportes en la literatura sobre el límite de solubilidad de estos sistemas, salvo en el caso de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2+\delta}$ , que preparado en condiciones de presión atmosférica, ha mostrado un intervalo de estabilidad para la estructura mencionada, que Zhao *et al.*[4] ubican en  $0.1 \leq x \leq 0.16$ .

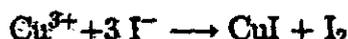
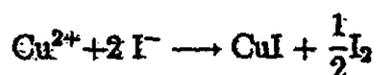
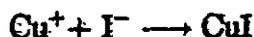
## 2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

La caracterización estructural de los productos de la reacción (1) se realizó mediante difracción de rayos-X de los polvos. El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 (con monocromador de grafito en el haz secundario y  $K_{\alpha 1} = 1.56058 \text{ \AA}$ ), con un barrido lento de 0.02 grados/10 s en el intervalo de 4 – 100 grados ( $2\theta$ ). Para la determinación de los parámetros de celda se utilizó un estándar interno de silicio (Aldrich 99.999%;  $a = 5.430 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 1.5405981 \text{ \AA}$ ; ficha 271402 de JCPDD) utilizando la señal de las reflexiones correspondientes a los planos (3,3,1) y (4,2,2) para conocer el desplazamiento en  $2\theta$  del equipo y las reflexiones de (2, 2, 0) y (3, 1, 0), que aparecen en  $66.5 - 70^\circ$  y  $75.3 - 79.2^\circ$ , en la determinación del parámetro  $a$ ; para determinar el parámetro  $c$  se utilizaron las reflexiones de (3, 2, 1) y (1, 0, 3) que aparecen en  $96 - 99.5^\circ$  de  $2\theta$  en la celda tetragonal. Con los datos obtenidos de estos experimentos se realizaron refinamientos estructurales por el método de Rietveld utilizando el módulo DBWS (Cerius2, v 3.0) [11]. Debe señalarse que aunque los intervalos de solubilidad de Ln son muy limitados, un pequeño exceso de Ln (ó Sr) provoca la aparición de señales en el patrón de difracción que son fácilmente detectables y que corresponden a fases ajenas. El intervalo de incidencia de estas señales de difracción se ubica de manera más notable en la región comprendida entre  $28^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ .

## 2.3 CONTENIDO DE OXÍGENO

El contenido de oxígeno se determinó indirectamente mediante la cuantificación de los estados de oxidación del cobre (valencia promedio). Si en cada uno de los sistemas de nuestro estudio se asignan los estados de oxidación más frecuentes a los cationes (II para las tierras alcalinas y III para las tierras raras e Y) de la formulación y se realiza una determinación iodométrica de los estados de oxidación del cobre, se puede estimar el contenido de oxígeno en la fórmula  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{2+\delta}$ . Los métodos más utilizados para este propósito son el de la titulación directa y el de la doble titulación de los productos de la reacción que los cupratos presentan en un medio ácido que contiene iones yoduro, utilizando para esta valoración, soluciones de tiosulfato

de sodio [7, 8, 9] y una solución de almidón como indicador. Para nuestras determinaciones utilizamos un procedimiento que podría considerarse como un híbrido de los dos procedimientos —aunque finalmente con doble titulación—. En ambos casos el fundamento de la determinación se basa en las reacciones que a continuación se describen [6]:



El yodo liberado se cuantifica con una solución valorada de tiosulfato de sodio [10] y el cálculo del contenido de oxígeno se realiza por balance eléctrico de las especies de cada una de las formulaciones de los cupratos.

## 2.4 MEDICIONES DE TRANSPORTE ELÉCTRICO

Las muestras previamente sinterizadas se cortaron en forma de prisma rectangular y con una lija cada vez más fina ("calibre"  $\sim 400 \rightarrow 800$ ) se definió la forma última y sus dimensiones. Para determinar la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) de nuestras muestras se utilizó la técnica de cuatro terminales con corriente directa; los contactos del circuito con la muestra —con dimensiones aproximadas de  $3 \times 3 \times 8 \text{ mm}^3$ — fueron hechos con plata coloidal. La variación de la resistencia como función de la temperatura se determinó monitoreando los valores del voltaje, la corriente y temperatura en una muestras bien termalizadas, colocadas en un refrigerador de ciclo cerrado de helio (Displex, APD). Para el cálculo de las resistividades, la medición de las dimensiones entre los contactos se hizo con un Vernier ( $\pm 0.005 \text{ mm}$ ). La temperatura del sistema se obtuvo con un diodo de silicio (0.01 grados) colocado en la base de cobre del portamuestras y estableciendo el contacto térmico con una pasta de alta conductividad térmica y gran resistencia eléctrica (crycon, APD). Los valores típicos de la corriente que se suministró fue de  $5 \mu\text{A}$ , utilizando fuentes de corriente directa (Kiethley y Lakeshore) con voltaje extremo de  $\sim 20 \text{ V}$ . La adquisición de datos y el control de la temperatura del sistema se realizó con un sistema computarizado de adquisición de datos, con un promedio de una lectura de los dispositivos por cada grado en temperatura, en una secuencia de enfriamiento.

## 2.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS

Para determinar la susceptibilidad magnética de las muestras de las soluciones sólidas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{2+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, Nd, Gd y Dy}$ ) se utilizó un magnetómetro de alta

sensibilidad (SQUID, Quantum Design, MPMS). Las muestras seccionadas de forma irregular, de una masa aproximada de 0.10 g, se sometieron a condiciones de campo DC de 500 Oe para determinar la magnetización específica ( $\text{erg Oe}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) [5] de cada una de las composiciones señaladas. El intervalo de temperaturas de cada medición fue de 2-300 K con rutina de ascenso y descenso. El procesamiento de los datos obtenidos de las medidas de resistividad y de susceptibilidad magnética se realizó con un programa comercialmente disponible (Origin v.4.01, Microcal ); con éste también se hicieron los ajustes utilizando ecuaciones a que se hace referencia en la presentación de resultados.

**2.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th. Ed. John Wiley & Sons (1988).p 955.
2. M.G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J.B. Goodenough and T. Markert, *Nature* **351**, 549 (1991).
3. C. J. Liu, S. Koriyama and H. Yamauchi, *Physica C* **215**, 395, (1993).
4. J. Zhao, C. Dong, Y. X. Fan, F. Wu, H. Chen, G. C. Che and Z.X. Zhao, *Physica C* **264,19** (1996).
5. J. Crangle and M. Gibbs, *Physics World*, Nov.(1994).p. 31
6. A.I. Nazzari, V.Y. Lee, E.M. Engler, R.D. Jacowitz, Y. Tokura and J.B. Torrance, *Physica C* **153**, 1358 (1988).
7. Y. Maeno, H. Teraoka, K. Matsukuma, K. Yoshida, K. Sugiyama, F. Nakamura and T. Fujita, *Physica C* **185-189**, 587 (1991).
8. W.M. Chen, C.C. Lam, L.Y. Li, J.F. Geng, F.M. Wu, K.C. Hung and X. Jim, *Journal of Superconductivity* **9**, 551 (1996).
9. W.M. Chen, C.C. Lam, J.F. Geng, L.Y. Li, K.C. Hung and X. Jim, *Physica C* **270**, 155 (1996).
10. A. Knizhnik, Y. Direktovich, D. Goldschmidt and Y. Eckstein, *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 209 (1993).
11. Cerius<sup>2</sup> 3.0, *Molecular Simulations*, (1977). D.B. Wiles and R.A. Joung, *J. Appl. Crystallogr* **14**, 149 (1981). R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1993).

## Capítulo 3

### EXPERIMENTOS Y RESULTADOS

#### 3.1 ESTRUCTURA

Los compuestos del presente estudio fueron sintetizados bajo las condiciones de presión atmosférica y mantienen la estructura tetragonal de capa infinita en un intervalo de composición muy restringido. Para el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , se estableció que el intervalo de solubilidad está comprendido en  $0.08 \leq x \leq 0.16$ . Fuera de este intervalo aparecen fases que no fueron completamente caracterizadas pero entre las cuales pueden reconocerse señales de baja intensidad correspondientes a  $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuO}$  y  $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [1]. En algunos reportes [2, 4] se señala la presencia notable de las fases ortorrómbicas de  $\text{CaCuO}_2$  y  $\text{SrCuO}_2$  pero con base en la comparación con el patrón de difracción simulado [5] de los mismos puede descartarse la presencia de éstas, ya que no es notoria una de las reflexiones obligadas en el intervalo de  $2\Theta = 33^\circ - 37^\circ$  en los patrones de difracción. Para la síntesis de sistemas con los iones de lantánidos que se han propuesto, se prepararon composiciones en las que se trató la sustitución tanto de Ca como de Sr por los átomos de tierras raras; se encontró que la fase prevalece para un mayor contenido de sustituyente (Ln) si el átomo que se reemplaza es estroncio. La composición del compuesto sobre el cual se hicieron las sustituciones,  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ , se eligió procurando estabilidad de la fase en un intervalo más amplio de composiciones; con la idea de que una estructura con mayor contenido de Sr sería lo suficientemente amplia, en términos del volumen de la celda unitaria, como para admitir a un catión cuyo radio iónico fuera ligeramente mayor que el de  $\text{Ca}^{2+}$ . La elección de  $x = 0.13$  también se hizo buscando un punto intermedio en el intervalo de composición para estabilidad de la fase en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Las composiciones preparadas con la introducción de Y, Nd, Gd y Dy presentan el límite de estabilidad, en términos del contenido de los sustituyentes, mostrado en la Tabla 3.1.

El sistema en el que se introduce itrio, se pensó originalmente como un sistema de referencia en nuestro estudio de las propiedades magnéticas, ya que en este caso no están implicados electrones de valencia tipo  $f$ , además de que en el estado de oxidación (III), el itrio es un catión de capa cerrada (momento magnético nulo).

En la Figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de rayos-X del sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  que se ha elegido para hacer las sustituciones; también se muestran en la figura los

Tabla 3.1 Intervalo de estabilidad de los sistemas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ ) preparados en condiciones de presión atmosférica.

Sistema	Intervalo de estabilidad de la fase $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$
$\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$	$0.0 \leq x \leq 0.045$
$\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$	$0.0 \leq x \leq 0.040$
$\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$	$0.0 \leq x \leq 0.040$
$\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$	$0.0 \leq x \leq 0.045$

resultados del análisis de Rietveld que hacen referencia a la calidad del ajuste. Los resultados obtenidos para el límite de solubilidad de  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$  coinciden con los reportados para este sistema por Zhao *et al.* [6] y por Liu *et al.* [2]. Zhou *et al.* [4] también prepararon esta solución sólida, y aunque reportan un intervalo más amplio de solubilidad de Sr, los difractogramas publicados contienen señales de fases extrañas que indican que solamente en  $x = 0.16$  obtuvieron la fase buscada. De los experimentos del presente trabajo se concluye que bajo las condiciones de presión atmosférica, el intervalo de estabilidad puede rebasar muy difícilmente un valor de  $x = 0.17$ , aunque se señala que la introducción de pequeñas cantidades de itrio en  $\text{Ca}_{0.98-x}\text{Y}_{0.02}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.97-x}\text{Y}_{0.03}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  puede permitir que el contenido de estroncio llegue a  $x = 0.20$  [2] en las mismas condiciones de síntesis.

El comportamiento de los parámetros de celda y el volumen de la misma, como función del contenido de estroncio, puede observarse en la Figura 3.2. Los valores numéricos de los parámetros de celda pueden consultarse en el Apéndice 1, Tabla 1.1.

Los intervalos de solubilidad para los sistemas que contienen iones de tierras raras se determinaron mediante difracción de rayos-X de los polvos. El criterio de pureza de fase de cada una de las composiciones preparadas se estableció considerando que el valor de la intensidad de la señal más alta de reflexión de alguna fase ajena a la buscada, representara no más de  $\sim 5\%$  de la reflexión más intensa de la fase de capa infinita (101). El Apéndice 1 (Figs. A1.4-7) contiene patrones de difracción de rayos-X para varias composiciones de las soluciones sólidas preparadas.

Cuando el contenido de Ln en la mezcla reactiva supera la concentración indicada en la Tabla 3.1, aparecen reflexiones que son fácilmente distinguibles en el patrón de difracción de rayos-X. Estas reflexiones son especialmente notorias en la región entre  $27^\circ$  y  $38^\circ$ . La intensidad de estas señales no es proporcional al exceso del sustituyente en la reacción. Al respecto, hemos pensado que la estructura referida deja de ser estable en estas composiciones y que bajo las condiciones de síntesis en presiones bajas, solamente muy cerca del límite de solubilidad se presenta la situación de coexistencia entre la fase de capa infinita con otras. Lo anterior tiene sustento, para el caso de  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ , en el diagrama de coexistencia de fases en altas presiones [3], Aquí puede verse que solamente en un intervalo muy estrecho de composiciones

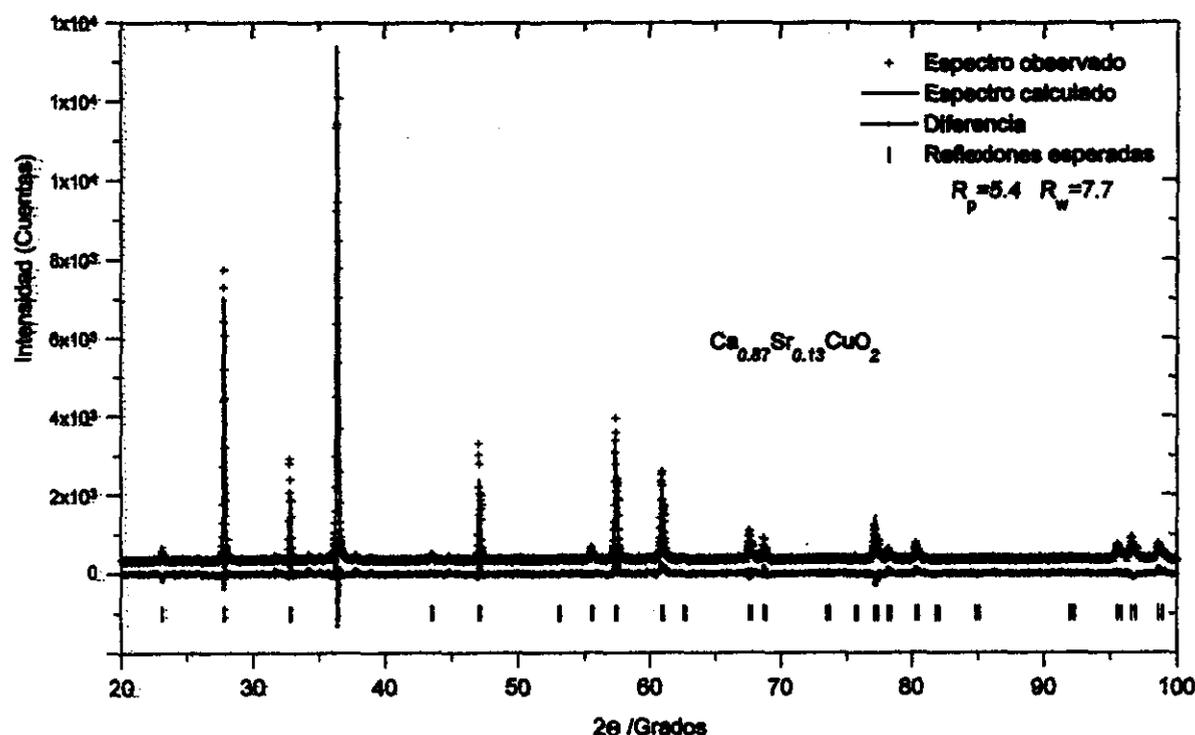


Figura 1 Patrón de difracción de rayos-X y resultados del análisis de Rietveld para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ .

es estable la fase de capa infinita y que en ambos lados de este intervalo la pendiente de presión *vs.* composición es muy pronunciada. Un ejemplo de esta respuesta a los límites de solubilidad puede notarse de los patrones de difracción rayos-X de la solución sólida de  $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Y})\text{CuO}_2$ , de la Fig. 3.3, pero es más evidente en los casos de la incorporación de Nd (Fig. A1.6).

En la Fig. 3.3 puede notarse que a partir de  $x = 0.045$  ya es notoria la intensidad de una señal alrededor de  $34.5^\circ$ . Es también sabido que un ligero exceso de CuO (5% molar) en los reactivos de partida, favorece la formación de la fase de capa infinita; existe, sin embargo, una composición a partir de la cual este ligero exceso prevalece en las señales de rayos-X, esto también puede notarse en  $2\theta \sim 37^\circ$ .

Las mediciones de la resistencia eléctrica son igualmente sensibles a este comportamiento de fases. Cuando la mínima cantidad de Ln es incorporada en la estructura, se abate bruscamente la resistencia; a partir de este valor continúa disminuyendo ligeramente con el aumento en el contenido de Ln. Existe también un valor de la concentración de Ln para el que los valores de la resistividad incrementan con el contenido de Ln, aunque en el patrón de difracción de rayos-X las reflexiones características de la fase de capa infinita sigan presentes. Los valores de  $x$  para los que la resistivi-

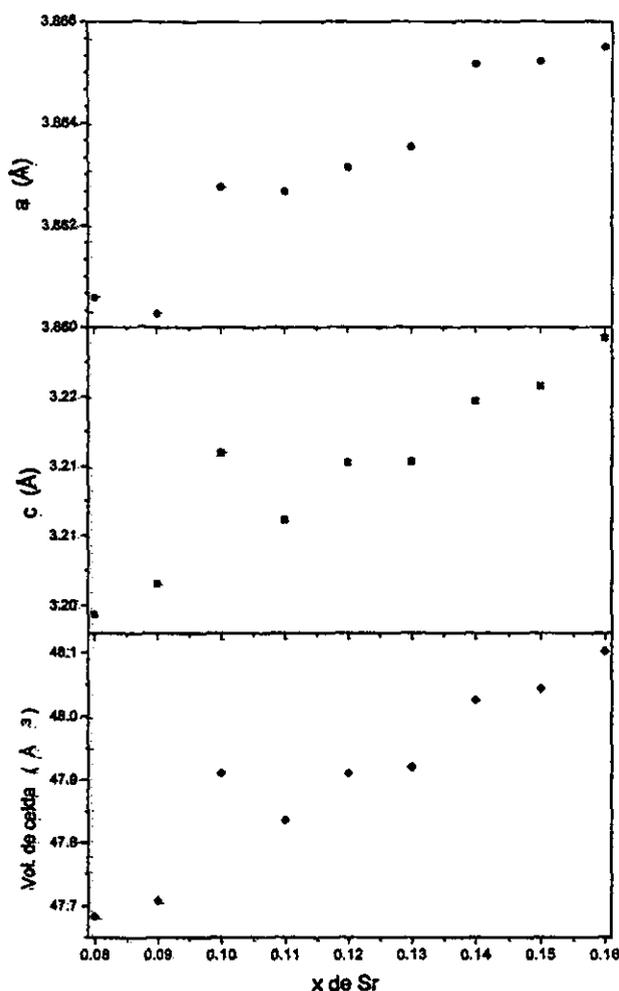


Figura 2 Parámetros de celda de la solución sólida  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  determinados por difracción de los polvos en temperatura ambiente.

dad de las soluciones  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$  comienzan a incrementar, coinciden también con aquellos valores de  $x$  en los que una nueva fase estaría presente. En el caso del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ , los valores de mínima resistividad se presentan a las más altas concentraciones, dentro del intervalo de solubilidad del mismo sistema. A partir de la información de los difractogramas de rayos-X y de la resistencia eléctrica, podría asegurarse que la fase tetragonal de capa infinita sigue presente hasta un cierto valor de composición, coexistiendo con otra al menos; la misma observación se obtiene en los experimentos de Zhou *et al.* [4], donde a presión atmosférica se intenta incorporar La en la estructura de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Las intensidades de las reflexiones de esas otras fases no son proporcionales al exceso de lantánido fuera de composición.

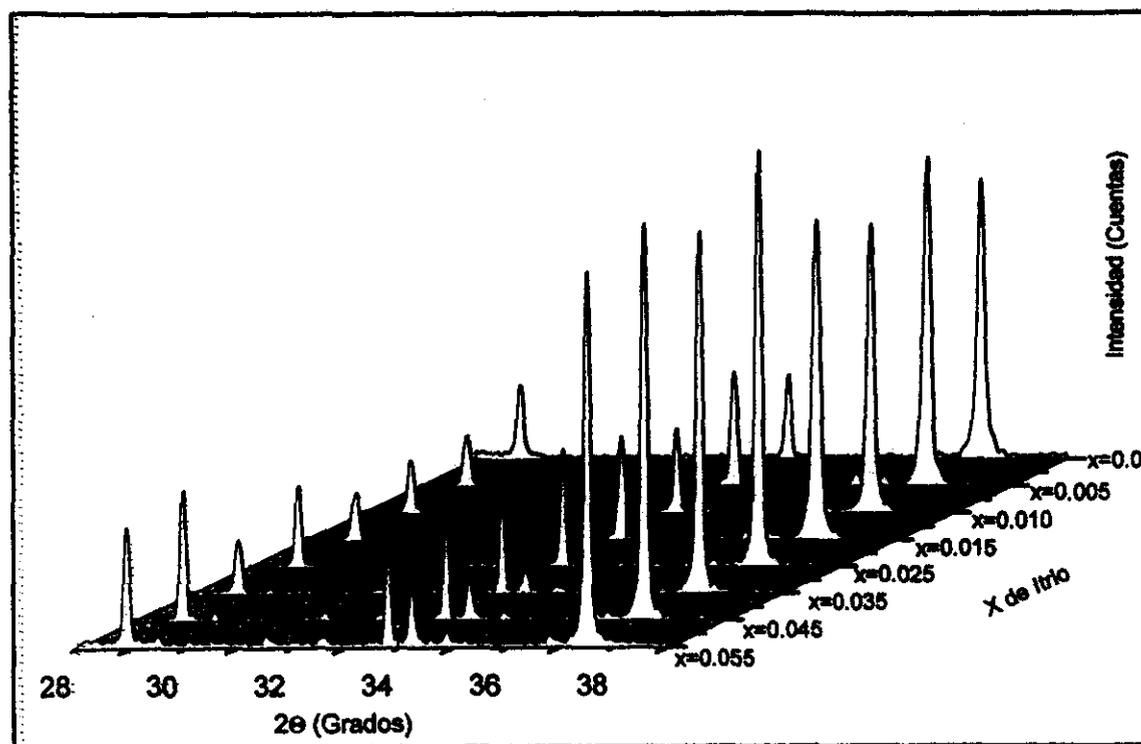


Figura 3 Patrón de difracción de rayos-X para las composiciones terminales de la fase  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$

Por los objetivos del presente trabajo, el estudio de los efectos de los cationes  $\text{Ln}^{3+}$  sobre las propiedades de transporte de estructuras de tipo capa infinita, decidimos hacer a un lado las composiciones donde fuera ya notoria ( $\sim 5\%$  de la reflexión más intensa) la presencia de otra fase, sin identificar por completo el origen de las señales en los patrones de difracción de rayos-X. Es claro que las medidas del transporte eléctrico DC no pueden significar un criterio de pureza de las fases y que tampoco pueden definir un intervalo de solubilidad para los iones incorporados; en los valores de concentración en que los iones son introducidos pueden estar involucrados procesos de no homogeneidad o de fronteras de grano que cambien ligeramente los valores de resistividad entre una composición y otra, para valores próximos de la misma. Los resultados de difracción de rayos-X definirán entonces los límites de solubilidad y en lo que refiere al comportamiento eléctrico, éste debe ser interpretado como una tendencia en función del contenido de los iones sustituyentes.

En la Fig. 3.4 puede observarse que en la búsqueda de otras composiciones que admitieran mayor contenido de Y en la fase de capa infinita, los resultados nos remitieron a la relación  $0.87 : 0.13 - x$  (Ca:Sr). Por comparación de los radios iónicos de  $\text{Y}^{3+}$  (1.019 Å),  $\text{Ca}^{2+}$  (1.12 Å) y  $\text{Sr}^{2+}$  (1.26 Å), para el mismo número de coordinación

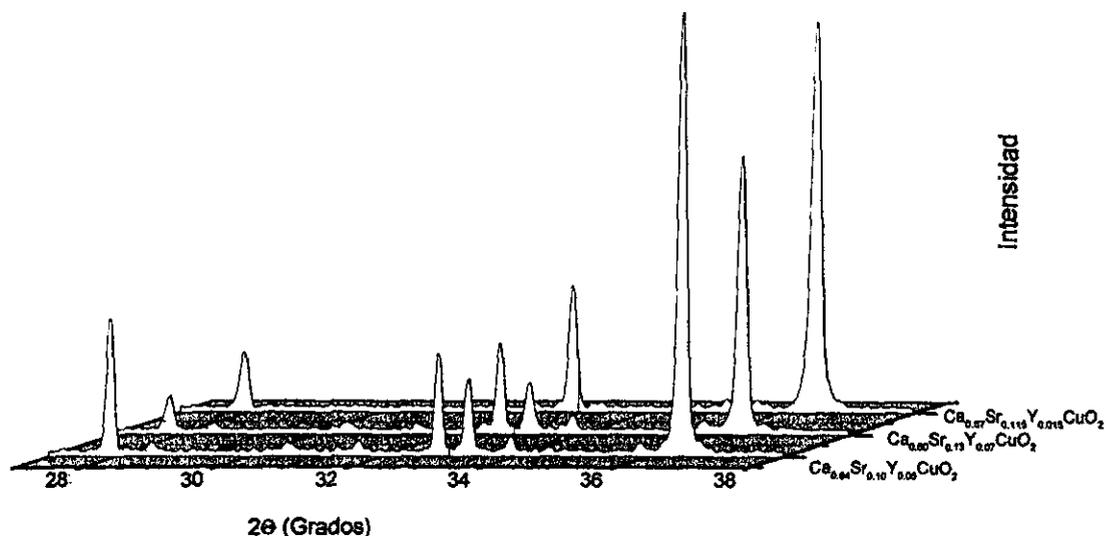


Figura 4 Patrones de difracción de rayos-X para varias composiciones de  $(\text{Ca,Sr,Y})\text{CuO}_2$ . Nótese que aunque en ambos casos aparecen las señales de la fase de capa infinita, la mejor fase se obtiene para  $x_{\text{Ca}}=0.87$

(8). [7], podría anticiparse, que con el ánimo de conseguir el mayor contenido de tierras raras en la solución sólida, la sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Y}^{3+}$  sería la más apropiada. Los experimentos de difracción de rayos-X mostraron que esto no ocurre y que el intervalo de estabilidad de la fase es más amplio si se reemplaza al  $\text{Sr}^{2+}$  por  $\text{Ln}^{3+}$  en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ . Lo anterior apunta hacia considerar efectos adicionales y no solamente el de la relación de los radios iónicos de los cationes en los criterios de estabilidad de perovskitas [8, 9] (deficientes de oxígeno aquí). Probablemente la tendencia al número de coordinación de los cationes deba ser tomada en cuenta. El requisito de pureza de las fases conseguidas en el presente trabajo, aunque restringe los límites de estabilidad de la fase, en comparación con los que se consiguen mediante técnicas de alta presión, permitiría hacer una mejor propuesta con respecto a las propiedades observadas en los compuestos y su relación con las características de la celda cristalográfica.

Los patrones de difracción de rayos-X de los sistemas donde se han introducido Nd, Gd y Dy pueden observarse en la Fig. 3.5, también, para comparación, se ha incluido el patrón de difracción del compuesto anfitrión,  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ .

Los valores de los parámetros de celda de cada sistema se encuentran en la Tabla A1.1-4 y la gráfica correspondiente puede observarse en la figura 3.6.

Las determinaciones del contenido de oxígeno en los sistemas de este estudio indica

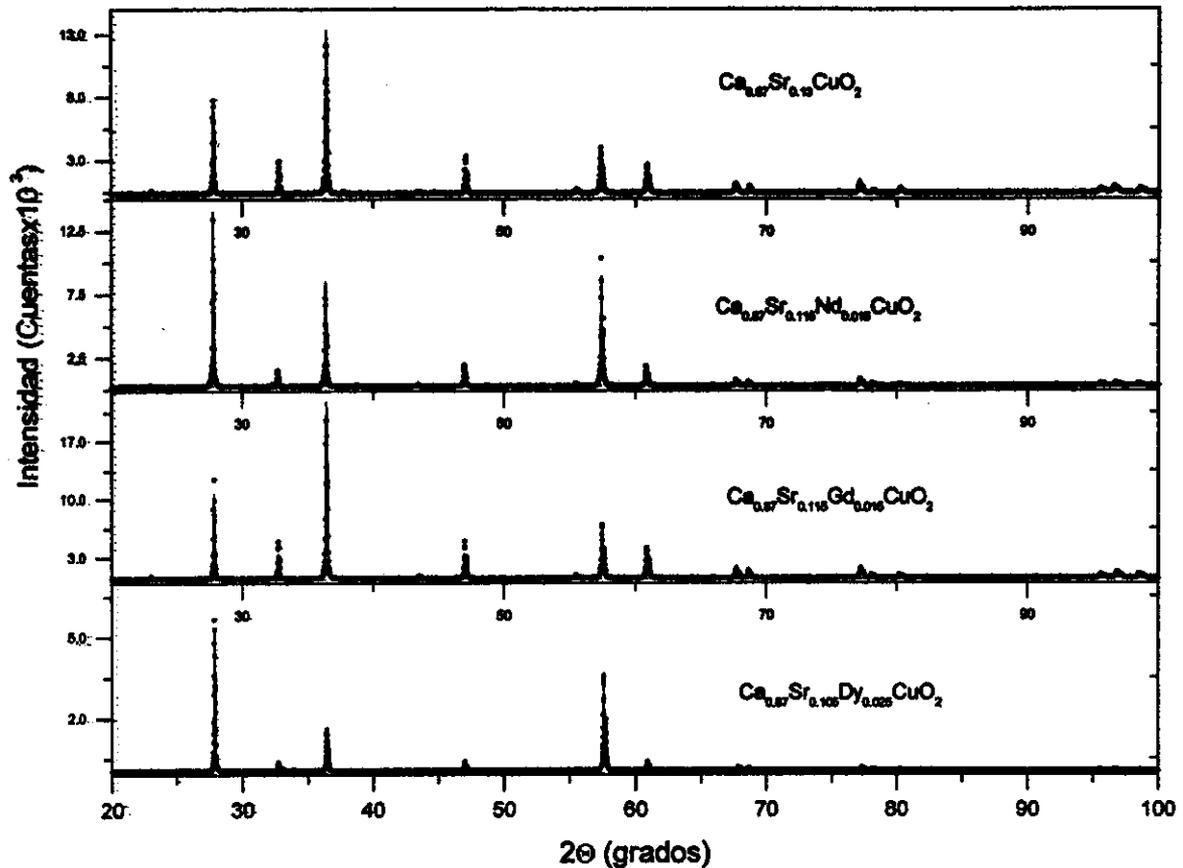


Figura 5 Patrones de difracción de rayos-X de los sistemas con Nd, Gd y Dy para su comparación con  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . En todos los casos la línea continua representa el espectro que resulta del modelo propuesto y los puntos corresponden con los datos obtenidos de los experimentos.

que en todos los casos el valor es muy próximo a 2, con variaciones que no son significativas considerando la confiabilidad del método yodométrico para este propósito. Resultados similares han revelado estudios estructurales por difracción de neutrones [10, 11] y determinaciones mediante técnicas termogravimétricas sobre muestras con muy bajo o nulo contenido de iones trivalentes [12].

Las características que muestran las variaciones de los parámetros de celda como función del contenido de Sr en el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , pueden ser explicadas con la consideración de que se trata de una sustitución de iones isovalentes con diferente radio iónico. Los parámetros de la celda tetragonal, mostrados en la Fig. 3.2 muestran un incremento aproximadamente lineal en los valores de  $a$  y  $c$  que es consistente con lo que se espera para la sustitución de cationes de diferente radio (Ca: 1.12 Å y Sr:1.26 Å, ambos en coordinación 8 [7]). Este comportamiento se interpreta como

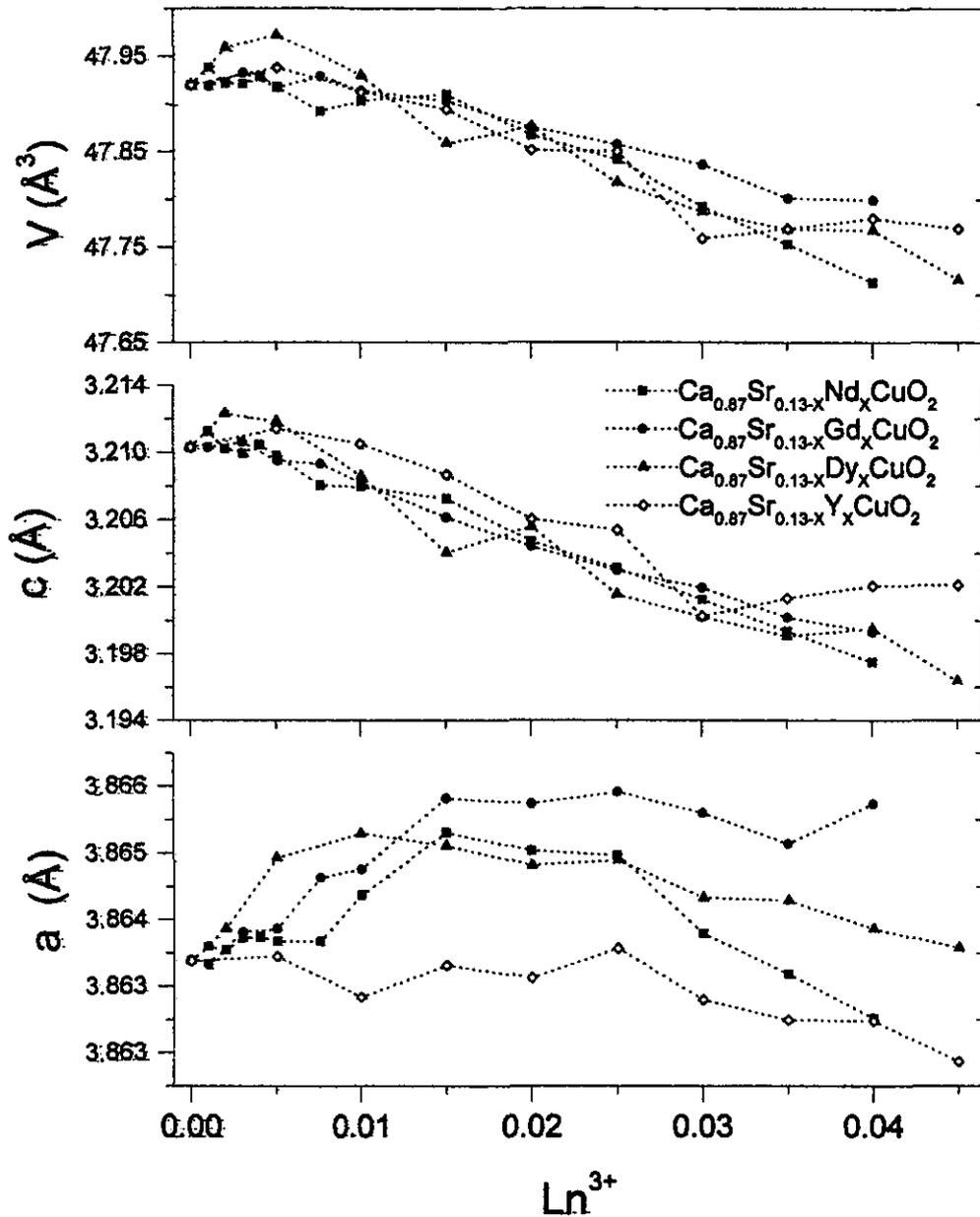


Figura 6 Parámetros de celda de la solución sólida  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ ), determinados por difracción de rayos-X de polvos con un estándar interno de Si.

una extensión de la ley de Vegard, en la que sólo se contempla el efecto estérico de los sustituyentes.

Como es de esperarse a partir de los sitios de sustitución del Sr, el parámetro  $a$  muestra una variación apenas apreciable ( $\sim 0.006 \text{ \AA}$ ), mientras que en la de  $c$  ésta es de  $0.04 \text{ \AA}$  en todo el intervalo de estabilidad. En el caso de la incorporación los iones trivalentes de Y, Nd, Gd y Dy en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , es conveniente considerar tanto el efecto estérico del ion introducido, como el llamado efecto electrónico asociado con la diferente valencia del sustituyente. En los tres casos que se han estudiado se observa (ver la Fig. 3.6) una disminución continua en el valor del parámetro  $c$  conforme se incrementa el valor de  $x$ . La razón de este comportamiento debe asociarse principalmente a que el factor determinante en este caso, no es el radio efectivo de los iones, sino a que tratándose de un ion trivalente el que se está incorporando, el efecto atractivo sobre los planos vecinos [Cu-O] (más ricos en densidad electrónica) es más intenso. Este efecto, como se ve en la Fig. 3.6, resulta independiente del tamaño relativo de los cationes incorporados en la estructura. La manera en la que cambian los valores del parámetro  $a$  debe estar influida por dos factores: por un lado el factor estérico del sustituyentes y por otro el efecto electrónico de remplazar a un ion divalente por uno de mayor valencia. En el comportamiento del parámetro  $a$  se ve reflejado el carácter ( $n$  ó  $p$ ) de los sustituyentes; se esperaría que los electrones aportados por los iones trivalentes se incorporaran en los orbitales  $\sigma_{x^2-y^2}^*$  (antienlace) de los planos  $\text{CuO}_2$ , esto elongaría el enlace Cu-O y el parámetro  $a$  incrementaría su valor [13, 14, 15]. Consideramos que el descenso en el valor de  $a$ , para valores mayores de  $x$ , es consecuencia del tamaño relativo de los cationes de las tierras raras, comparado con el radio efectivo de Sr [16]; el sistema  $\text{SrCuO}_2$  muestra  $a = 3.925$  y  $c = 3.430 \text{ \AA}$  [15]. El mismo comportamiento de los parámetros  $a$  y  $c$  ha sido observado en otros sistemas de capa infinita, con el mismo tipo de sustituyente, sintetizados en condiciones de alta presión para incrementar el contenido de tierras raras [17] y es similar al comportamiento general que muestran los sistemas tipo  $n$  de Tokura *et al.* [18, 19]. Se considera que la evolución estructural de estos compuestos, particularmente del parámetro  $a$ , como función del contenido de un catión trivalente, constituye una elemento de prueba del carácter  $n$  de los portadores de carga [15, 21].

## 3.2 TRANSPORTE ELÉCTRICO

### 3.2.1 EL SISTEMA $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$

El transporte eléctrico del sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  muestra un comportamiento en el que se observa que a un valor constante de temperatura, la resistividad incrementa regularmente con el contenido de Sr en todo el intervalo de solubilidad del mismo. En toda la serie se exhibe un comportamiento semiconductor y se reproduce el valor de la resistividad reportado por Yamane [22] para la composición  $\text{Sr}_{0.09}\text{Ca}_{0.91}\text{CuO}_2$ . (ver la Fig.3.7).

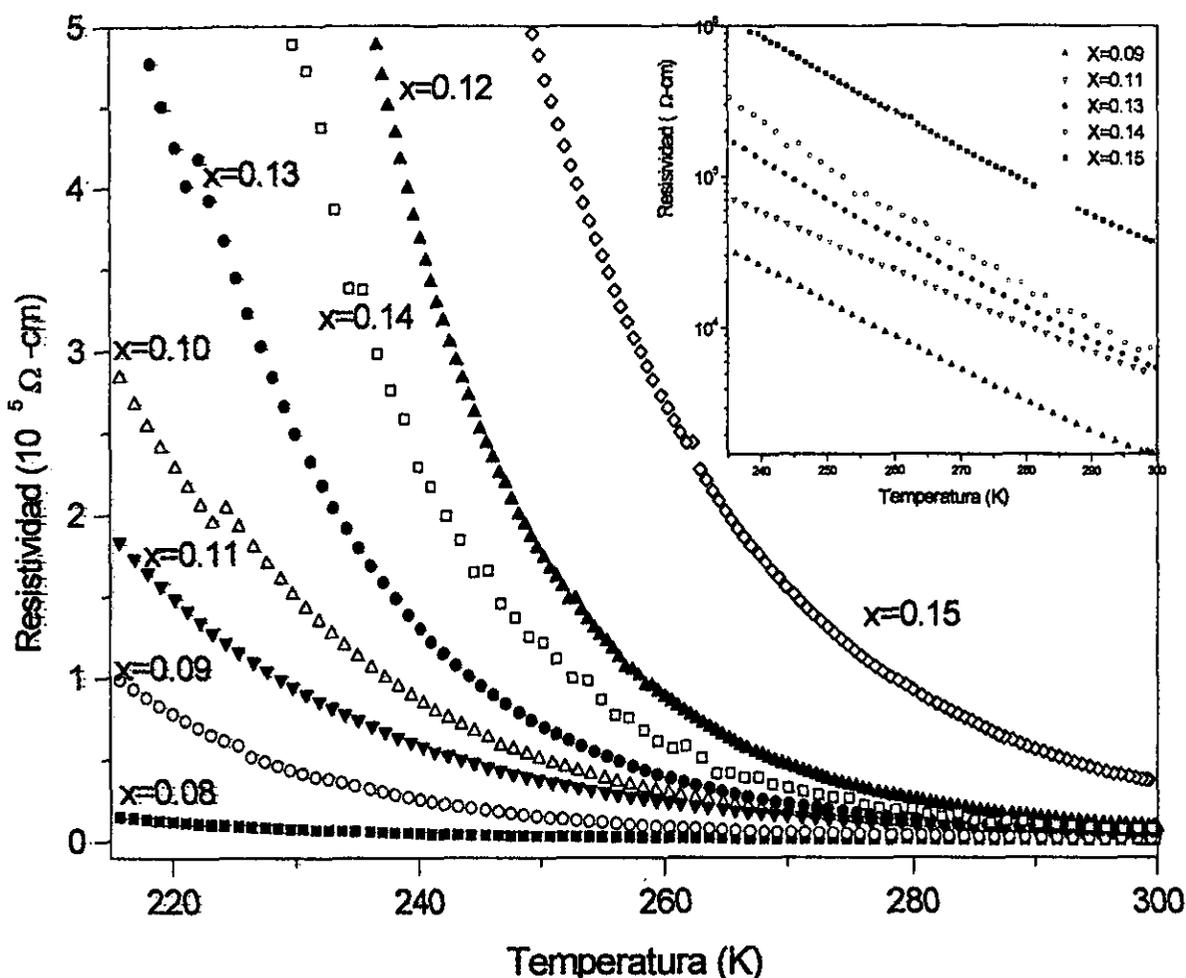


Figura 7 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura. La gráfica interior muestra una escala logarítmica en la resistividad.

El efecto de la sustitución de Ca por Sr, ambos divalentes, es notorio en la resistividad eléctrica. Las mediciones de termopotencia eléctrica en  $\text{Ca}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_2$  indican la presencia de portadores de carga tipo  $p$  en estos cupratos [22]. De acuerdo con el esquema propuesto por Goodenough y Manthiram [19, 20] para las características del transporte eléctrico en estructuras tipo perovskita, los portadores de carga asociados con efectos de compresión corresponden con huecos, mientras que la presencia de portadores tipo  $n$  corresponden con estructuras bajo tensión. La sustitución de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  en  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ , incrementando la longitud del enlace Cu-O en los planos  $\text{CuO}_2$  (ver la Fig. 3.2), tendría el efecto de cancelar parcialmente la concentración de portadores de carga tipo  $p$ , implicando un incremento en el valor de las resistividad conforme se aumenta el contenido de Sr. La explicación del comportamiento eléctrico de los cupratos en los que se hacen sustituciones de cationes

isovalentes en las estructuras próximas a los planos  $[\text{CuO}_2]$ , aunque en general no es clara, podría decirse que, atendiendo únicamente al factor estérico, se espera una mejor conductividad en aquellos compuestos en los que la distancia Cu-O-Cu sea menor. La gráfica de la Fig. 3.7 muestra la dependencia de la resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  con la temperatura en el intervalo de estabilidad composicional. De esta figura podría inferirse que el proceso es análogo al de un semiconductor, en el que la energía de activación del mecanismo de conducción se incrementa con el contenido de  $\text{Sr}^{2+}$ .

El incremento de la resistividad eléctrica en  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$  conforme el ion calcio está siendo reemplazado, también podría estar relacionado con la bien conocida capacidad relativa de Ca para generar huecos electrónicos en los estructuras vecinas de  $[\text{CuO}_2]$  como en los sistemas 123 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ) y 214 ( $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}$ ); dicha capacidad podría relacionarse tanto con el tamaño relativo de los iones como con el carácter del enlace; siendo el calcio un ion más polarizante le correspondería un mayor efecto en la creación de huecos electrónicos en el plano Cu-O (con un carácter predominante de 2p-O, según parecen indicar los estudios en otros cupratos que sí son superconductores [23]).

Una relación que resulta ilustrativa en el fenómeno de conducción eléctrica refiere a la dimensionalidad del mismo. En el tratamiento microscópico de N. Mott del fenómeno de la conductividad electrónica (ver el capítulo 1), se propone que para sistemas semiconductores desordenados "dopados", la conductividad se comporta de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma = A e^{(-B/T^n)}, \quad (3.1)$$

donde  $B$  es un parámetro que depende de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi y  $n$  vale  $\frac{1}{3}$  para sistemas con un comportamiento bidimensional en esta propiedad [24]. Lo anterior dentro del llamado mecanismo de conducción por saltos de intervalo variable (*variable-range hopping*, VRH). De acuerdo con este modelo esperaríamos un comportamiento lineal en gráficas como la de la Fig. 3.8.

Debe mencionarse, sin embargo, que la linealidad del ajuste es apenas mejor que aquél que se resulta del análisis del transporte cuando se propone que el mecanismo tenga las características de una activación térmica del tipo Arrhenius (las gráficas para esta comparación aparecen en la Fig. A2.1). Resulta sobresaliente, en cambio, el hecho de que esta linealidad se presenta en temperaturas altas. En los cupratos superconductores como  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , esta linealidad está restringida a un intervalo de bajas temperaturas [26]; también aquí se encuentra un buen ajuste con la expresión que resulta de las teorías de conductividad en sistemas descritos con brecha coulombiana. En el intervalo de temperaturas altas (por encima de la temperatura

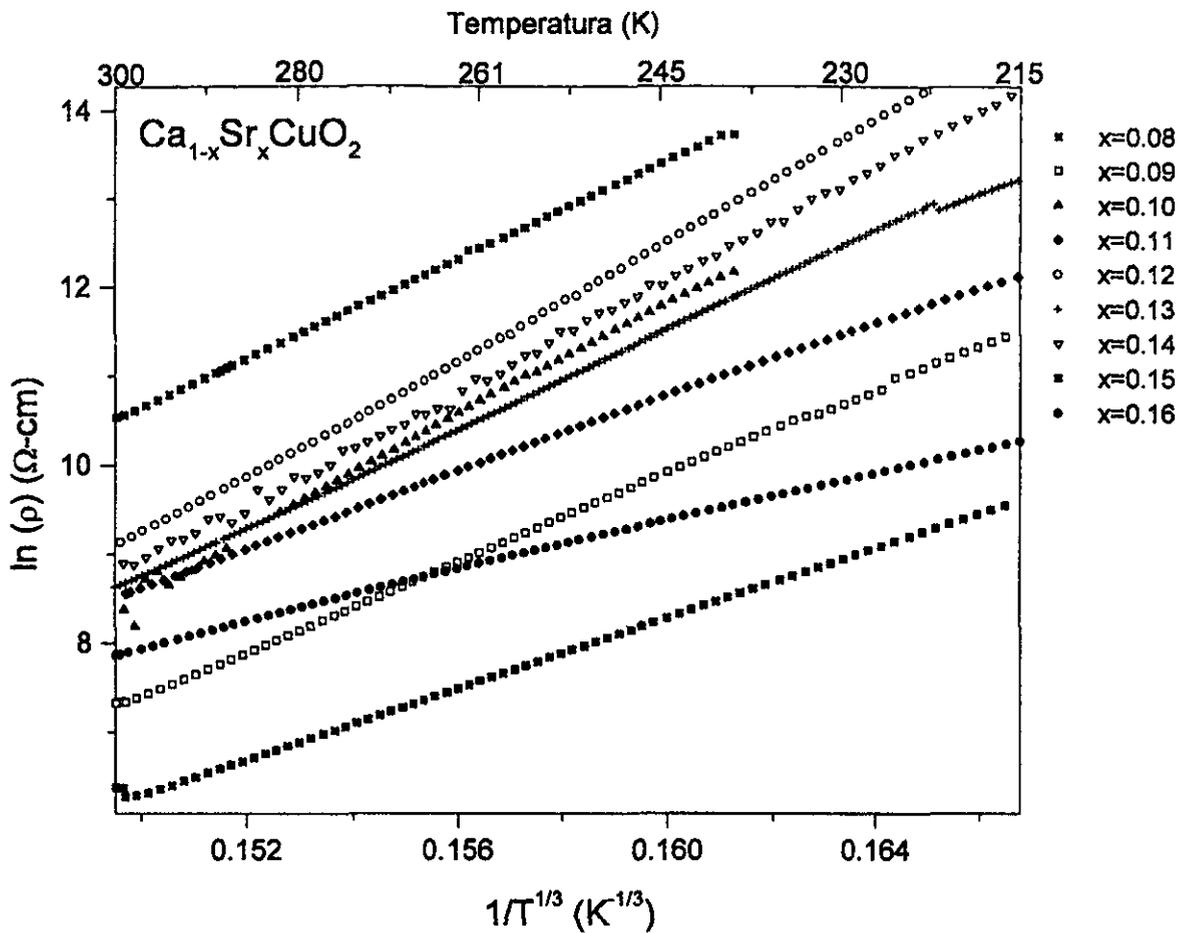


Figura 8 Comportamiento tipo *variable-range hopping* bidimensional (2D) del sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  ( $0.08 \leq x \leq 0.16$ ). El intervalo de temperaturas que se muestra en la gráfica es de 215-300 K

de transición) la resistividad de los cupratos superconductores, a  $T > T_c$ , se aproxima mejor como una función lineal de la temperatura [27, 28, 29].

En el sistema de capa infinita  $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{CuO}_2$ , preparado en películas delgadas sobre  $\text{SrTiO}_3$  (100), puede observarse que para un bajo contenido de litio, las películas exhiben un comportamiento que obedece una ecuación tipo VRH (2D), sin que esto pueda extenderse en toda la variación de  $x$  [25]. Las gráficas muestran que el mecanismo de conducción electrónica se aleja del tipo de conducción por saltos de intervalo variable en la medida que el contenido de Li se incrementa y, en propuesta de los autores, el comportamiento de estos sistemas es particular de las familias cupratos superconductores en el régimen de *hipodopaje* [25].

Aunque el mecanismo de conducción electrónica en los compuestos de cobre que for-

man los sistemas superconductores ha sido un tema de amplia incidencia [28, 30, 33] y los tratamientos teóricos del problema han cubierto varios modelos [82], no existe a la fecha una explicación ampliamente satisfactoria que dé cuenta de forma genérica del comportamiento del transporte eléctrico en estos sistemas. Los compuestos que cristalizan con capa infinita, por la simplicidad de su estructura, parecieran los indicados para establecer en ellos una mejor correlación entre la estructura microscópica y el comportamiento de la conductividad eléctrica. Para esta familia de compuestos se ha supuesto que la obtención de películas de los mismos y un tratamiento posterior, daría como resultado una posición concluyente al respecto.

Sobre la conductividad eléctrica del sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 1$ ), se ha considerado la existencia de un mecanismo de saltos de longitud variable (VRH) de tres dimensiones [31]. Este mismo sistema analizado a la luz de la propuesta de Efros *et al.* [32], de la existencia de una brecha originada de la repulsión coulombiana en los sitios de cobre, establece que la conductividad eléctrica es mejor descrita por la expresión:

$$\sigma(T) \propto \exp[-(T_0/T)^\nu], \quad \nu = 0.5$$

con  $T_0 = e^2/\kappa a$  y  $T$  la temperatura absoluta del sistema, independiente de la dimensionalidad del mismo [33]. El tratamiento de resultados de la resistividad eléctrica con base en esta ecuación, ha permitido obtener valores de la constante dieléctrica,  $\kappa$ , que comparan bien con los obtenidos experimentalmente en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (no metálico) [34]. De acuerdo con este modelo e incorporando el dato experimental de  $\kappa$  y la mejor estimación longitud de localización  $a$ , la observación de un mecanismo tipo VRH en la conductividad de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , sería sólo a partir de un valor de la temperatura mayor que el de la temperatura crítica del proceso  $T > T_{cr} = \frac{e^4 a g_0}{\kappa^2}$ , donde  $g_0$  es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi del modelo VRH [32]. Para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  ( $\delta = 1$ ) el valor calculado de  $T_{cr}$  es de 908 K [34].

Los cálculos de estructura electrónica en los compuestos de capa infinita [36, 37] predicen un comportamiento metálico. La explicación de que en los experimentos de conductividad se encuentre un comportamiento semiconductor, se atribuye a la existencia de una fuerte correlación electrón-electrón que es ignorada en los cálculos de estructura de bandas [38, 23]. Una evidencia de la existencia de esta interacción coulombiana —sólo observable en el plano  $aa$  y ausente en  $c$ — fue reportada por Wang *et al.* [38], quienes mediante EELS (electron-energy-loss spectroscopy) asocian una excitación de 2.0 eV con una transición entre bandas de Hubbard. La existencia de esta interacción repulsiva tendría el efecto de disminuir la hibridación de los orbitales  $\text{Cu } d_{x^2-y^2}$ - $\text{O } p_x, p_y$ , ya que impondría un carácter de mayor localización a los electrones  $d$  del Cu.

En películas de cupratos de capa infinita los resultados de resistividad eléctrica señalan la presencia de un sistema que parece estar descrito por dos modelos de

localización de estados electrónicos en la vecindad del nivel de Fermi. La diferencia básica en éstos es que en la descripción de Mott [39] (VRH), la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi permanece constante, mientras que en la consideración de Efros *et al.* [32] la existencia de un término de repulsión coulombiana en la expresión para la energía del sistema debe conducir a una disminución en los valores de la densidad de estados al nivel de Fermi.

En películas de  $(\text{Ca,Sr})_{1-y}\text{Bi}_y\text{CuO}_x$  crecidas epitaxialmente con defectos de Bi, Sr y Ca, Xie *et al.* [40] encuentran que, en función de estos defectos, las curvas de la resistividad pueden ser ajustadas a las ecuaciones esperadas por los modelos de un mecanismo de transporte activado del tipo Arrhenius; un VRH tridimensional y uno de repulsión coulombiana, con exponentes de T que van de 0.58 a 1.5 (debe notarse aquí que el exponente de T originalmente propuesto para este mecanismo es  $1/2$  [39, 33]). En películas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{CuO}_2$  depositadas sobre  $\text{SrTiO}_3$ , Kubo *et al.* [25], muestran que un comportamiento del tipo VRH bidimensional sólo puede ser observado para valores bajos de Li ( $x = 0.25$ ), y que el comportamiento general de la resistividad de este sistema no puede ser ajustado ni a un mecanismo del tipo Arrhenius ni a uno de repulsión coulombiana.

Aunque el entendimiento de las propiedades de transporte electrónico en compuestos cerámicos puede dificultarse por la influencia de orientaciones aleatorias de los granos y por efectos asociados con las fronteras de granos, la gran anisotropía de la resistividad eléctrica ( $\rho_{\parallel} \ll \rho_{\perp}$ ) de los llamados cupratos laminares, debida a que la conducción ocurre preferentemente a través de los planos  $[\text{CuO}_2]$ , ha permitido establecer [63] que  $\beta = \rho / \rho_{\parallel} \approx 2$  ( $\rho$  es la resistividad de la muestra policristalina y  $\rho_{\parallel}$  es la resistividad en el plano  $ab$  de la muestra, medida en película epitaxialmente depositada, por ejemplo). Esta relación ha sido comprobada comparando los resultados de las mejores muestras cerámicas (de mayor densidad), con los de muestras de películas obtenidas epitaxialmente sobre  $\text{SrTiO}_3$  [64]. Con base en lo anterior, y considerando que la dependencia funcional con la temperatura de la resistividad eléctrica es la misma para la relación en el plano  $ab$  que en la muestra policristalina, proponemos que las medidas de resistividad eléctrica como función de la temperatura en muestras policristalinas, deberán reflejar la misma relación que se observa en una medición con granos orientados en algún plano cristalográfico.

Para los datos de resistividad *vs.* temperatura de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  ( $0.08 \leq x \leq 0.16$ ), realizamos un ajuste del comportamiento esperado por el modelo de repulsión coulombiana [35], de acuerdo con la ecuación de Efros-Shklovskii [32], mediante un ajuste no lineal de los parámetros de la ecuación antes señalada. En este ajuste se dejaron libres tanto la variación de los términos  $T_0$  como el exponente de las temperaturas. Los resultados del mismo muestran valores muy bajos en el parámetro de dispersión ( $\chi^2$ ) y valores de correlación de alrededor de 0.99. Los resultados del ajuste se muestran en la gráfica de la Fig. 3.9 y los valores correspondientes de  $T_0$  y el exponente  $\nu$

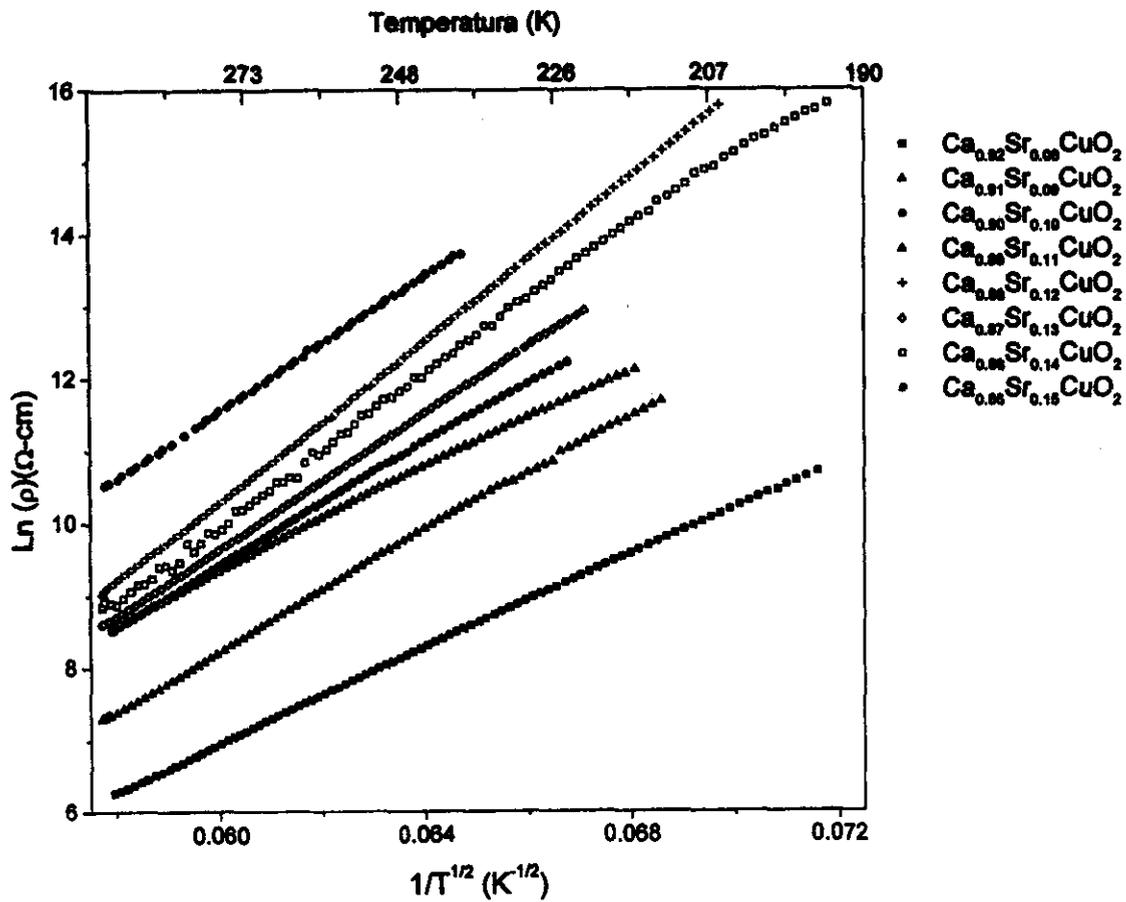


Figura 9 Ajuste de los resultados de resistividad vs. temperatura para el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . En esta gráfica el valor de  $\nu$  se ha mantenido en 0.50

de las temperaturas en la Tabla 3.2 Los valores tabulados de  $T_o$  para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  son del orden de los reportados por Bernstein *et al.* para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta = 0$ ) [34].

En el tratamiento de Mott de las transiciones metal-aislante, el valor de la longitud de localización,  $a$ , puede conocerse a partir de la densidad crítica  $n_c$  de portadores de carga, mediante la relación  $n_c^{1/3} a = 0.25$  [39]. La determinación de los valores de la constante dieléctrica  $\kappa$ , no disponibles a la fecha para estos cupratos, sería una manera alternativa de conocer el valor de  $a$ . De acuerdo con la teoría de Efros y Shklovskii, la conducción eléctrica en temperaturas bajas está determinada por la brecha coulombiana; en temperaturas altas, donde las excitaciones térmicas se hacen importantes, la densidad de estados al nivel Fermi puede tomar un valor constante  $g_o$  [32, 34, 40]. El valor de la temperatura a partir de la cual la conducción eléctrica ocurrirá por un mecanismo de saltos de intervalo variable es  $T_{cr} = e^4 a g_o / \kappa^2$ . Tomando en cuenta un valor medio de  $\kappa a = 3.6 \text{ \AA}$ , una densidad de estados al nivel de Fermi (representativa

Tabla 3.2 Resultados de los ajustes de los datos de conductividad eléctrica con la ecuación de Efros-Shklovskii.

Sistema	$T_o$ ( $10^5 K$ )	$\nu$	$\kappa a$ (Å)
$Ca_{0.92}Sr_{0.08}CuO_2$	1.07	$0.47 \pm 0.05$	4.37
$Ca_{0.91}Sr_{0.09}CuO_2$	1.70	$0.48 \pm 0.10$	2.74
$Ca_{0.90}Sr_{0.10}CuO_2$	1.80	$0.47 \pm 0.18$	2.60
$Ca_{0.89}Sr_{0.11}CuO_2$	1.26	$0.47 \pm 0.05$	3.72
$Ca_{0.88}Sr_{0.12}CuO_2$	3.19	$0.47 \pm 0.18$	1.47
$Ca_{0.87}Sr_{0.13}CuO_2$	2.21	$0.50 \pm 0.01$	2.12
$Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$	2.67	$0.49 \pm 0.03$	1.75
$Ca_{0.85}Sr_{0.15}CuO_2$	2.21	$0.48 \pm 0.02$	2.12
$Ca_{0.84}Sr_{0.16}CuO_2$	0.39	$0.48 \pm 0.06$	11.9

de los cupratos superconductores [54]  $g_o$  de 1-2 [estados  $eV^{-1} Cu^{-1}$ ] y un valor de  $\kappa = 6.8$  (medida de reflectividad óptica para  $Nd_2CuO_4$  [41, 42] el valor de  $T_{cr}$  para este sistema estaría alrededor de 865 K. El valor estimado de  $T_{cr}$  valida el intervalo de temperaturas en las que proponemos la existencia de una brecha coulombiana que rige la conductividad en  $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ .

Si se considera el valor reportado para la concentración de portadores de carga en  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  (que es un valor típico, mas no el correspondiente al valor de la concentración en la transición metal-aislante)  $n_c = 5.2 \times 10^{21} cm^{-3}$  [27], el valor de la longitud de localización electrónica,  $a$ , obtenido mediante el tratamiento de Mott [39] resulta ser de 1.44 Å. Los resultados tabulados indican que pese a la bondad del ajuste, el modelo de repulsión coulombiana no conduce a valores que comparen en el orden de los pocos resultados experimentales para estos sistemas (si se toma en cuenta el valor calculado para la longitud de localización, el valor obtenido para la constante dieléctrica resulta en el intervalo de 0.60 – 2.6, que comparado con 6.8 de  $Nd_2CuO_4$  y 4 de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  resulta subvaluado). Debe notarse, sin embargo, que los valores de los parámetros, tal y como se obtienen de los ajustes de los datos experimentales, resultan ser muy sensibles al valor de  $T_o$  y que, por razón de la ecuación de comparación, este valor está muy expuesto a una dispersión estadística significativa.

La teoría de sistemas con correlación electrónica (Efros-Shklovskii tratan sólo el caso de repulsión coulombiana) tiene resultados implícitos. Para el comportamiento de la resistividad eléctrica contempla la existencia de una temperatura crítica por encima de la cual los sistemas estarán descritos por una ecuación del tipo Mott para VRH tridimensional; el valor de ésta puede ser tan grande como 900 K para  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0$ ) [34], o pequeña para el caso de los semiconductores intrínsecos clásicos, pero el tratamiento en la vecindad de una transición metal-aislante no resulta válido. Por esta razón, consideramos que los sistemas en los que se ha introducido un lantánido,

$\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , provocando un abatimiento de tres órdenes de magnitud en los valores de la resistividad deben quedar excluidos del análisis con este modelo.

### 3.2.2 LOS SISTEMAS $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e $\text{In}$ ):

Los sistemas en los que se han introducido los iones trivalentes  $\text{Ln}^{3+}$  presentan valores de la resistividad eléctrica que son de 2 a 3 órdenes de magnitud menores que el sistema anfitrión,  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ , para contenidos de  $\text{Ln}^{3+}$  entre el 0.1 y 1 % atómicos. Después de estas composiciones los valores de la resistividad presentan una pendiente con un valor notablemente menor. Para cada uno de los sistemas pareciera existir un mínimo en la resistividad como función de la composición. La aparición de fases adicionales a la de la estructura de capa infinita, está acompañada por un aumento en la resistividad (no se presentan los resultados), pero con base en el comportamiento del sistema con Dy, en el que los mínimos valores de la resistividad se dan a las más altas composiciones, no consideramos que las impurezas presentes en las composiciones preparadas, sean el único elemento determinante en el incremento de la resistividad.

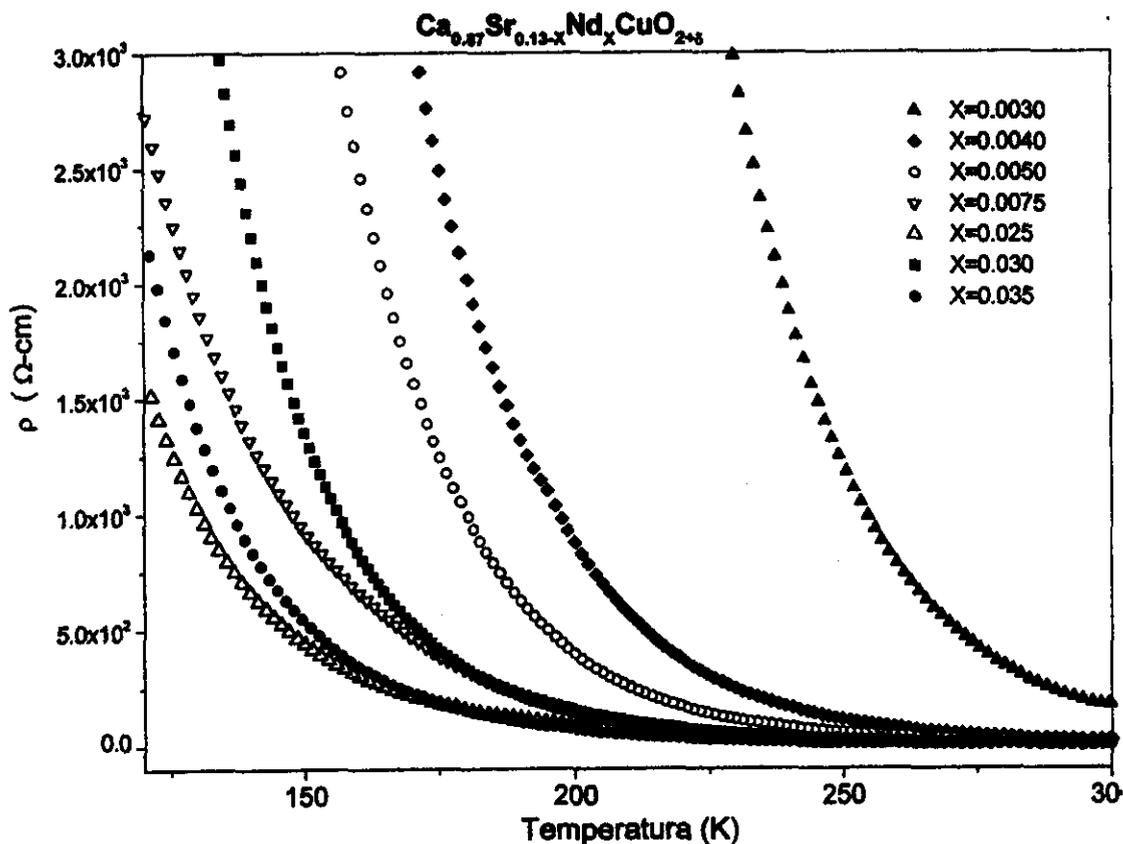


Figura 10 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura.

El valor de la composición para el cual la resistividad se estabiliza puede verse de

la gráfica de la Fig. 3.16, aquí la temperatura es de 300 K y la misma tendencia se mantiene a temperaturas bajas, como puede observarse en la Fig. 3.11.

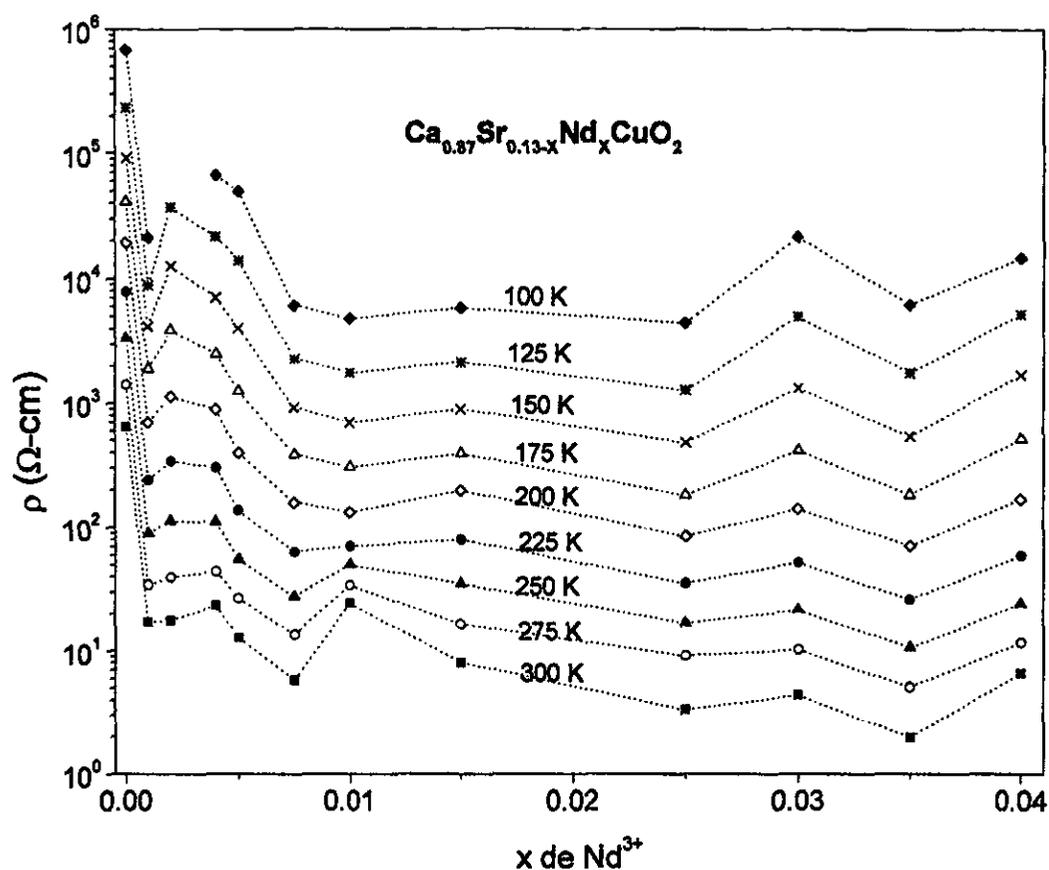


Figura 11 Resistividad como función de la composición para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Los valores de la temperatura aparecen encima de cada una de las curvas.

El análisis de las resistividades de sistemas policristalinos como los aquí presentados, con un intervalo muy estrecho de solubilidad de los cationes debería estrictamente tener en cuenta la existencia de inhomogeneidades, tanto las de bulto como las que se presentan en la frontera de grano. Lo anterior implicaría que en una explicación del comportamiento eléctrico, el nivel de la misma se limita a la tendencia exhibida como función de la composición. Debe también notarse que estas pequeñas variaciones en los valores de  $x$ , involucran una variación apenas apreciable en los valores de los parámetros la celda unitaria; reconocemos por tanto, la dificultad en distinguir cuantitativamente entre un par de comportamientos muy próximos en composición. A partir de las gráficas de resistividad *vs.* temperatura, es claro que existe una tendencia general a abatir los valores de la resistividad conforme se incrementa el

contenido de  $\text{Ln}^{3+}$ ; con respecto a esta tendencia, hay pequeñas variaciones a partir de ciertos valores de  $x$ . En la dilución en la que se hallan los cationes  $\text{Ln}^{3+}$  (0.1–4.5% atómicos), significaría la inserción de un átomo de  $\text{Ln}^{3+}$  por cada 10 celdas unitarias en el bulto, en el caso de completa homogeneidad; ésto hace difícil diferenciar un comportamiento eléctrico con valores contiguos de  $x$  en una serie de composiciones.

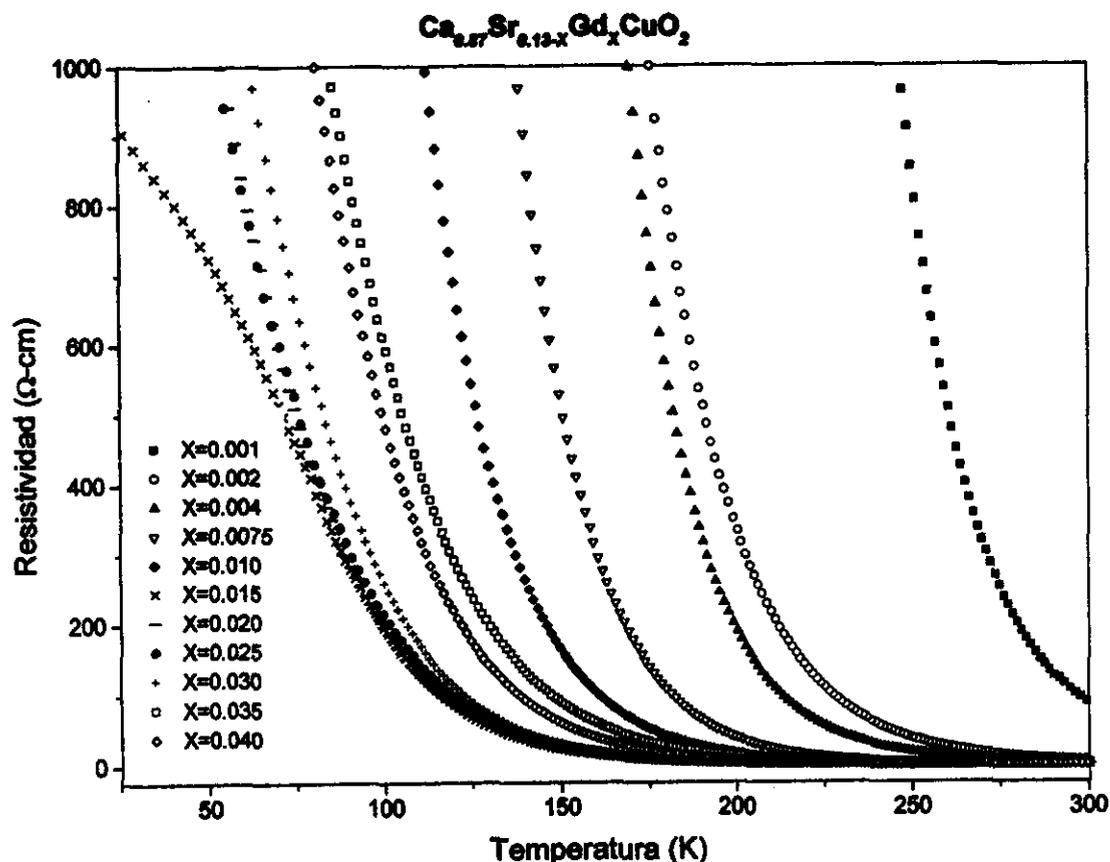


Figura 12 Resistividad como función de la temperatura para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ .

Los resultados de las medidas de resistividad para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$  pueden verse en la gráfica de las Fig. 3.12-13. En ésta puede observarse básicamente la misma tendencia que en el caso de Nd. La “anomalía” que se observa en  $x=0.015$  se mantuvo en repeticiones de la medida.

De las gráficas de las Fig. 3.10-14, se ve que en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ , como en el caso de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ , disminuyen los valores de la resistividad hasta un cierto valor de  $x$ , después del cual la tendencia es mantener su valor (acaso con ligero incremento). El comportamiento de la resistividad a temperatura constante para los valores de  $x$ ,

se muestra en el Fig. 3.13; aquí puede verse que la resistividad se estabiliza en un valor de  $x$  próximo a  $x = 0.15$ . El caso del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  se muestra en la Fig. 3.14, en tanto que la resistividad a temperatura constante puede verse de la Fig. 3.15. En esta gráfica puede notarse que los valores de la mínima resistividad como función de la composición se han desplazado con respecto a los observados para los sistemas con Nd y Gd.

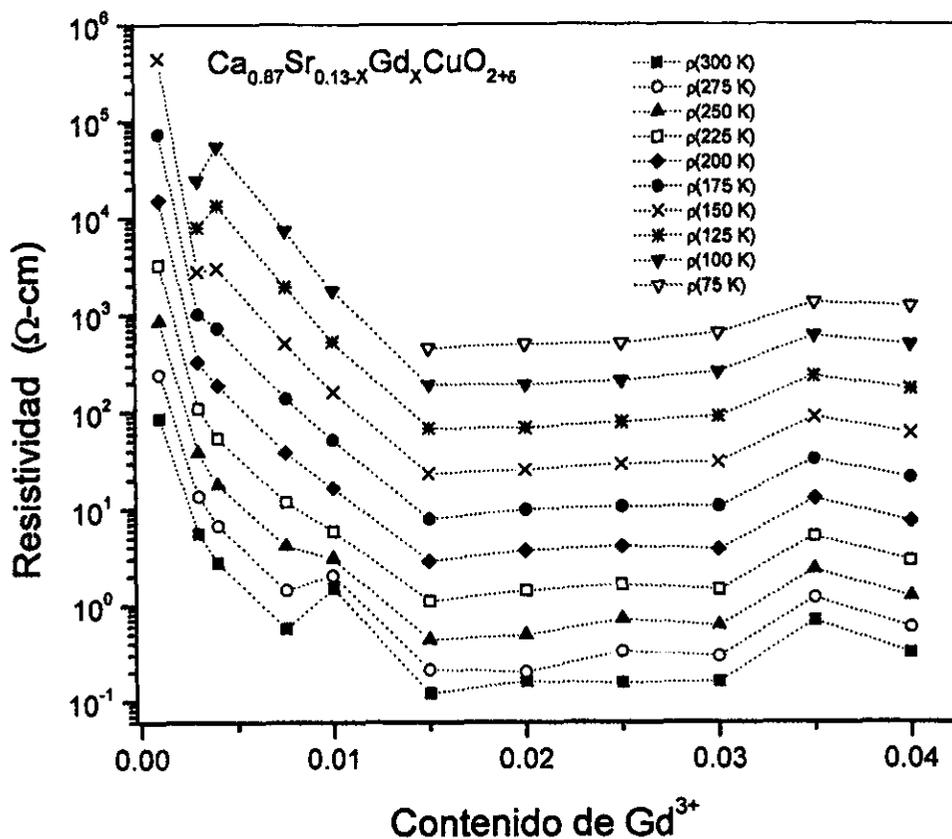


Figura 13 Comportamiento de la resistividad a temperatura constante para diferentes contenidos de Gd en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ .

De la gráfica de la Fig. 3.14 podría anticiparse la aparición de una transición metal-aislante dependiente de la composición de Dy; dicha transición no ocurre, aunque para el valor de  $x = 0.035$  la resistividad parece no cambiar con la temperatura. Concluyendo, aunque no se observó un valor de temperatura en la que  $\frac{d\rho}{dT}$  aparezca con signo positivo para alguna composición  $x$ , en el caso del sistema con Dy (y Gd), lo que se está observando es el efecto conocido como metalización.

El efecto comparativo de la incorporación de los iones de Nd, Gd y Dy en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$

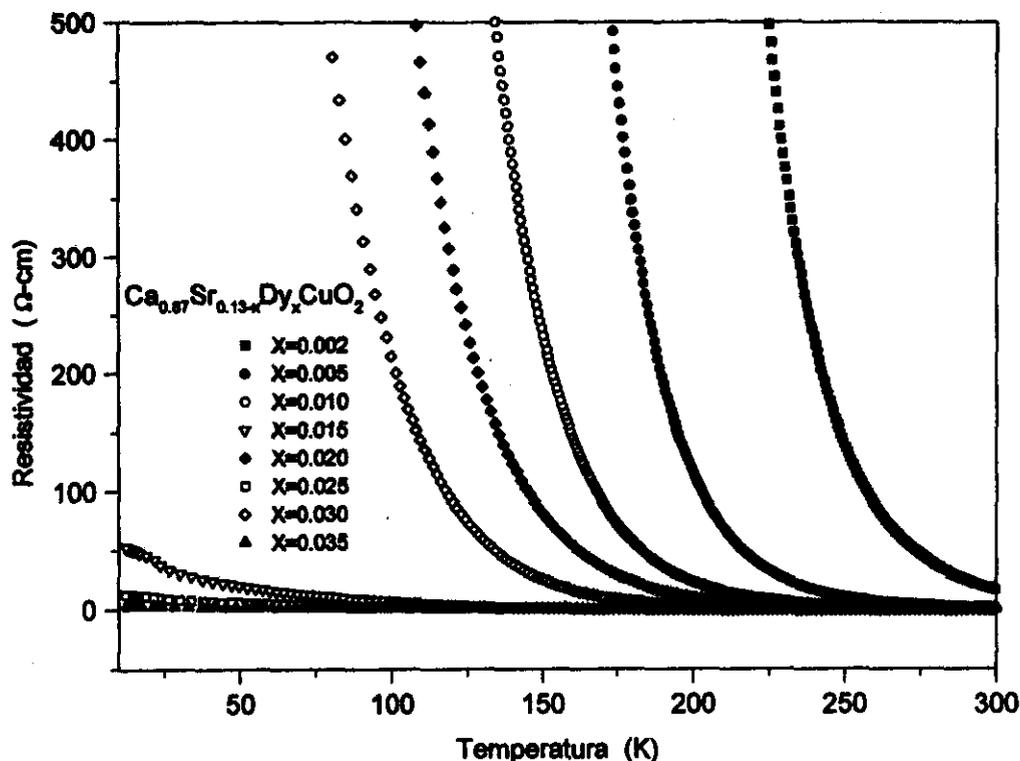


Figura 14 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura.

en la resistencia eléctrica de las soluciones formadas, puede verse en la inserción de la Fig. 3.16

El comportamiento del transporte eléctrico en el sistema con Y sigue la tendencia de los anteriores —Nd y Gd—, ésto es, la mínima resistividad no se presenta en la muestra con mayor contenido de Y, sino en un valor intermedio dentro del intervalo de solubilidad propuesto (ver la Fig. 3.17).

Las gráficas que refieren al análisis de la dimensionalidad del transporte eléctrico aparecen contenidas en el Apéndice 2 y en el siguiente capítulo se hace una discusión sobre los resultados que se han mostrado.

### 3.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Las medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  ( $x=0.11$  y  $0.13$ ) se muestran en la Fig. 3.18. Los números contenidos en las gráficas corresponden a los resultados del mejor ajuste que se consiguió utilizando la ecuación de Curie-Wiess con un término de susceptibilidad independiente de la temperatura.

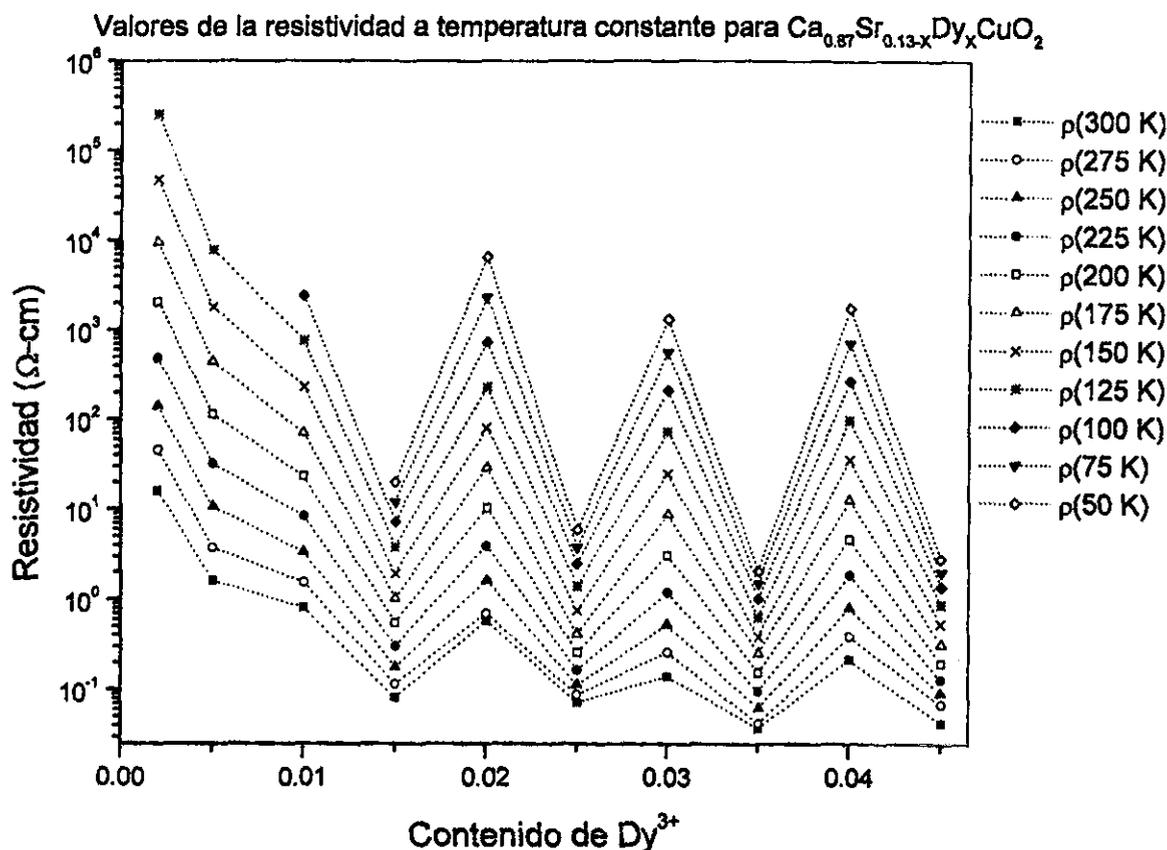


Figura 15 Resistividad eléctrica de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  como función de la composición para diferentes temperaturas.

Como se puede apreciar de los valores de la constante  $C$  para un par de composiciones, el valor del momento magnético efectivo asociado con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  (el único que no tiene capa cerrada) se mantiene fijo.

Las mediciones de susceptibilidad magnética en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , con  $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ , muestran también el comportamiento típico de un sistema Curie-Weiss con un término de susceptibilidad independiente de la temperatura. Este comportamiento aunque se extiende en todos los intervalos de solubilidad señalados para cada sistema, ajusta mejor para las composiciones con menor contenido de los lantánidos. En el caso del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ , éste presenta alrededor de  $20\text{ K}$  una anomalía con respecto al esperado por la ecuación tipo Curie-Weiss (ver la Fig. A2.16) que no fue observada en los casos de  $\text{Nd}$  y  $\text{Gd}$ . El comportamiento que se muestra en la Fig. A2.16 no es notorio para valores de  $x$  menores de  $0.035$ . Un análisis inmediato de esta figura sugeriría relacionarla con la existencia de un ordenamiento antiferromagnético en estos valores de la composición. En  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$  ex-

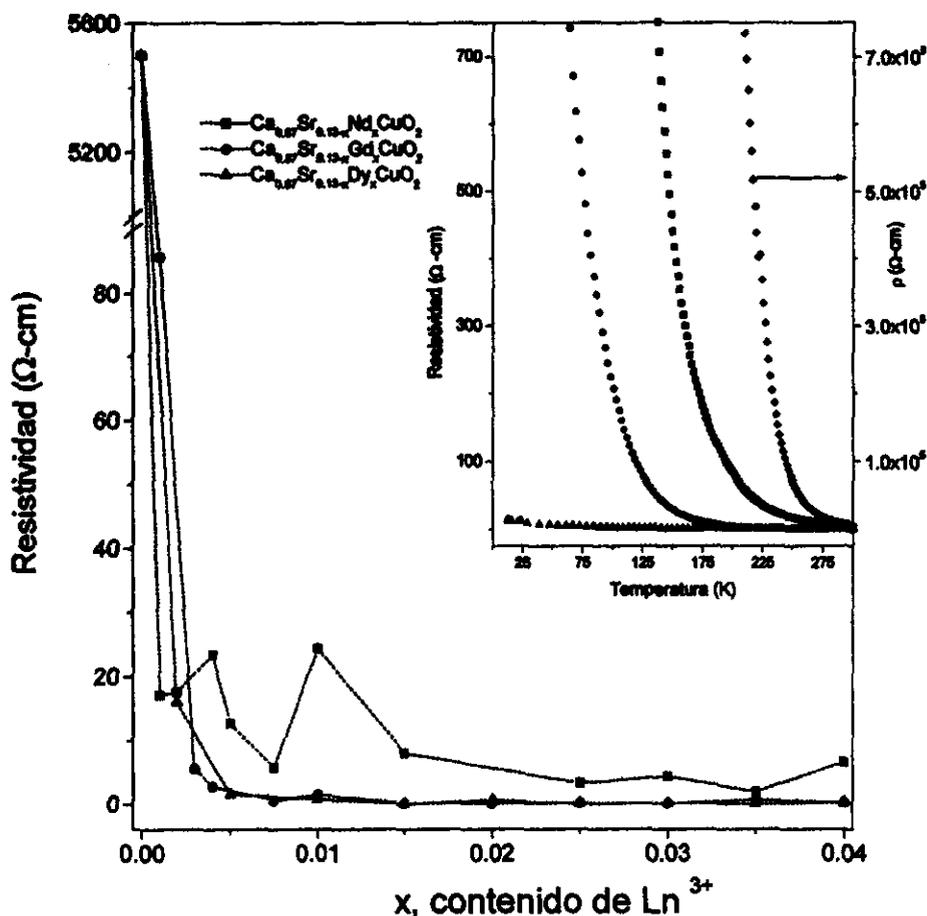


Figura 16 Resistividad eléctrica a 300 K como función del contenido de  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ ) en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ . La gráfica insertada corresponde a una composición de  $x = 0.025$  para los iones de  $\text{Ln}^{3+}$ . En el caso del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ , de los rombos verticales de la gráfica insertada, la escala aparece al lado derecho de la misma gráfica.

iste, a menor temperatura, un comportamiento similar (Fig. A2.17) que resulta especialmente notorio porque se espera que el catión que se ha introducido tenga un momento magnético nulo en su estado de oxidación normal (III). También en este caso pareciera estarse mostrando la coexistencia de un ordenamiento antiferromagnético con la de un paramagneto de Curie-Weiss [45].

Con el propósito de establecer cuantitativamente las características magnéticas de nuestros compuestos se realizó un ajuste no lineal de los datos de magnetización obtenidos del equipo de medición (Quantum Design, MPMS). Para cada una de las muestras se diseñó una secuencia de mediciones que consistió de alrededor de 50 lecturas en el intervalo 2 – 300 K, resolviendo con mayor detalle en la región de 2 – 50 K.

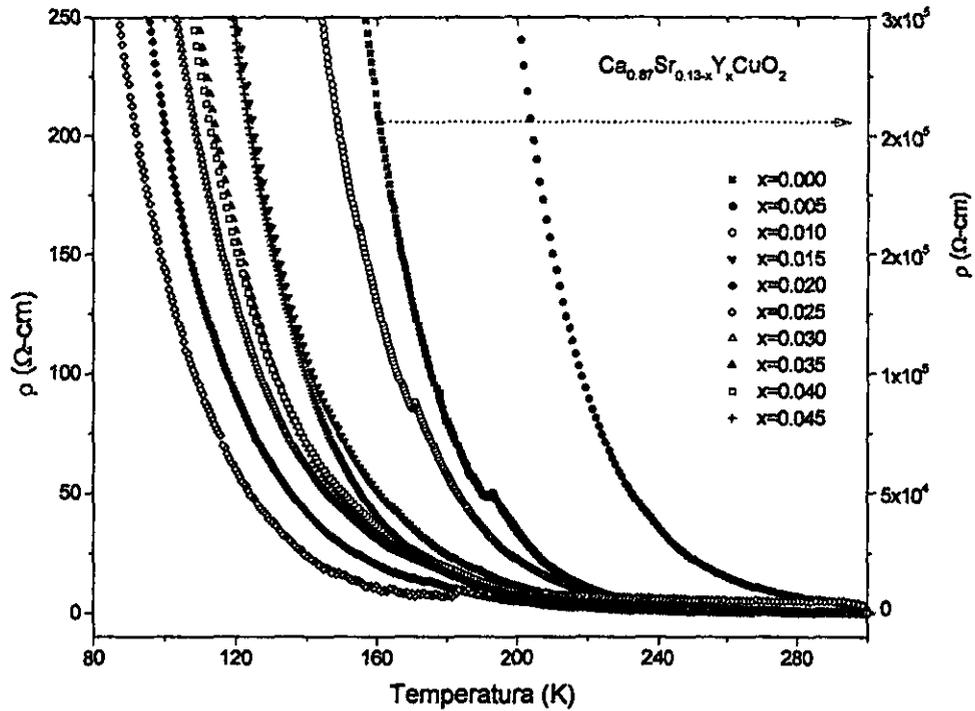


Figura 17 Resistividad vs. Temperatura en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . La escala del eje vertical derecho corresponde a la muestra sin  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ .

La ecuación utilizada para el ajuste de los datos experimentales es de la forma:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_o, \quad (3.2)$$

donde  $\frac{C}{T - \Theta}$  representa la contribución de Curie-Weiss y  $\chi_o$  es un término de susceptibilidad magnética independiente de la temperatura. Los ajustes realizados con esta ecuación proporcionan muy buenos resultados, produciendo valores muy pequeños en los parámetros de dispersión de los datos ( $\chi^2 \sim 10^{-10}$ ). Mediante este procedimiento se obtuvieron los valores de  $C$ ,  $\Theta$  y  $\chi_o$  para cada una de las muestras (aparecen en las tablas 3.3-8). Los valores para las susceptibilidades independientes de la temperatura se han corregido de acuerdo con  $\chi^+ = \chi_o - \chi^{\text{core}}$  y  $\chi^{++} = \chi^+ - \chi^{\text{VV}}$ , donde  $\chi^{\text{core}}$  es la susceptibilidad (diamagnética) debida a los electrones internos de los iones de la fórmula y  $\chi^{\text{VV}}$  es el término de susceptibilidad asociada con el paramagnetismo de Van Vleck; ambas contribuciones,  $\chi^{\text{core}}$  y  $\chi^{\text{VV}}$ , se discutirán adelante.

Para calcular los momentos magnéticos efectivos de los átomos sustituyentes se procedió de la misma manera, con la diferencia de que ahora en los datos obtenidos de susceptibilidad magnética se sustrajo el valor de la susceptibilidad del compuesto

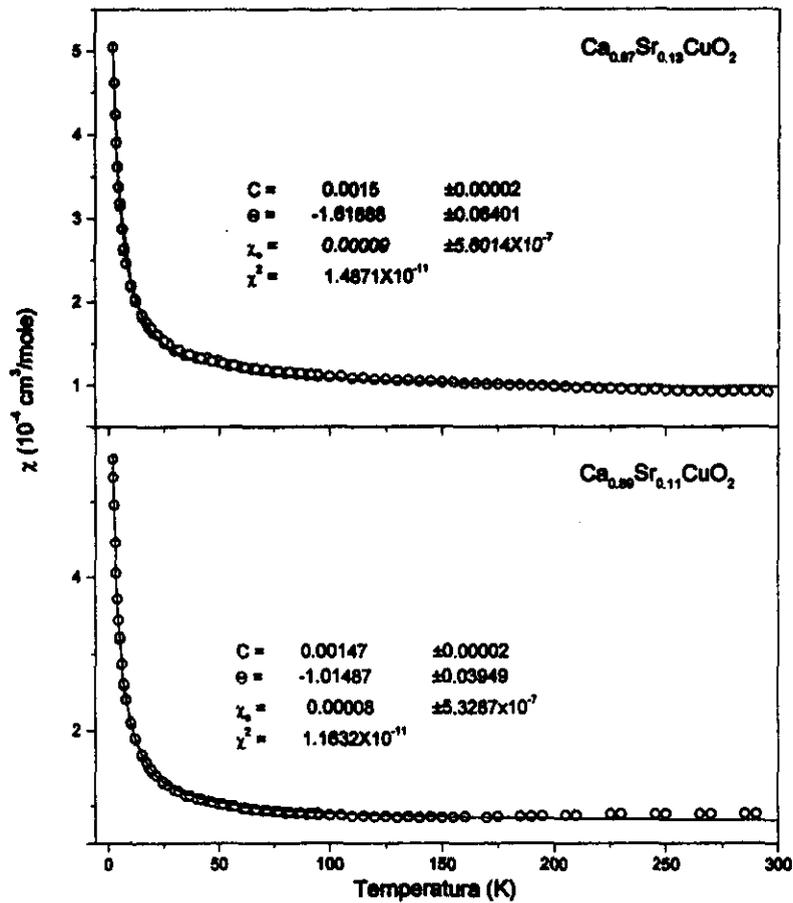


Figura 18 Susceptibilidad magnética vs. temperatura para valores de  $x=0.11$  y  $0.13$  en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Se muestran también los resultados del ajuste a una ecuación tipo Curie-Weiss;  $\chi_0$  es un término de susceptibilidad independiente de la temperatura.

anfitrión ( $x = 0$ ),  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ ; de esta manera los valores resultantes del ajuste describirían el cambio en la susceptibilidad magnética debida a la sustitución de un átomo de estroncio por Nd, Gd, Dy e Y. Este procedimiento tendría la interpretación de que, por extrapolación, se estaría investigando el comportamiento magnético de un sistema tipo  $\text{LnCuO}_2$  diluido en una matriz de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$  que es magnéticamente inerte. Los datos resultantes son igualmente bien ajustados con la ecuación propuesta en todo el intervalo de temperaturas, salvo en los casos de Y y Dy en los que se evitó la región de temperaturas donde aparece la anomalía mencionada anteriormente.

El valor de  $C$  obtenido por este procedimiento es proporcional al número de momentos magnéticos locales asociados con la introducción de los átomos de lantánidos. Esta consideración, claro está, no contempla los posibles acoplamientos que pudieran surgir entre los momentos de los sustituyentes y el de los cationes vecinos.

Tabla 3.3 Resultados de los experimentos de susceptibilidad magnética para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ .

$x$	$\chi_o$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )	$\Theta$ (K)	$C$ ( $10^{-3}\text{cm}^3\text{K}/\text{mole}$ )	$\chi^{core}$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )
0.000	9.359	-1.612	1.503	-4.392
0.001	8.789	-1.014	0.778	-4.391
0.002	10.729	-0.448	1.299	-4.392
0.003	8.579	-0.561	1.899	-4.393
0.005	19.216	-0.383	2.603	-4.393
0.010	13.21	-0.522	5.201	-4.396
0.015	21.562	-0.827	8.401	-4.405
0.020	16.202	-1.216	11.801	-4.401
0.025	28.574	-4.905	26.499	-4.404
0.030	26.476	-2.183	20.464	-4.406
0.035	32.009	-2.469	22.106	-4.409

Los resultados de la susceptibilidad magnética como función de la temperatura para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  pueden observarse en la Fig 3.29. De este tipo de curvas se han obtenido los valores de  $C$ ,  $\Theta$  y  $\chi_o$ .

Los valores de los momentos efectivos de los iones incorporados en la celda pueden calcularse a partir de la relación 3.3 [54]:

$$\frac{C}{T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_B T}, \quad (3.3)$$

donde  $p$  es el número efectivo de magnetones de Bohr, definido como:  $p \equiv g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ . En esta ecuación  $g$  es el factor de Landé y  $J$  representa al número cuántico de momento angular total,  $J = L + S$ .

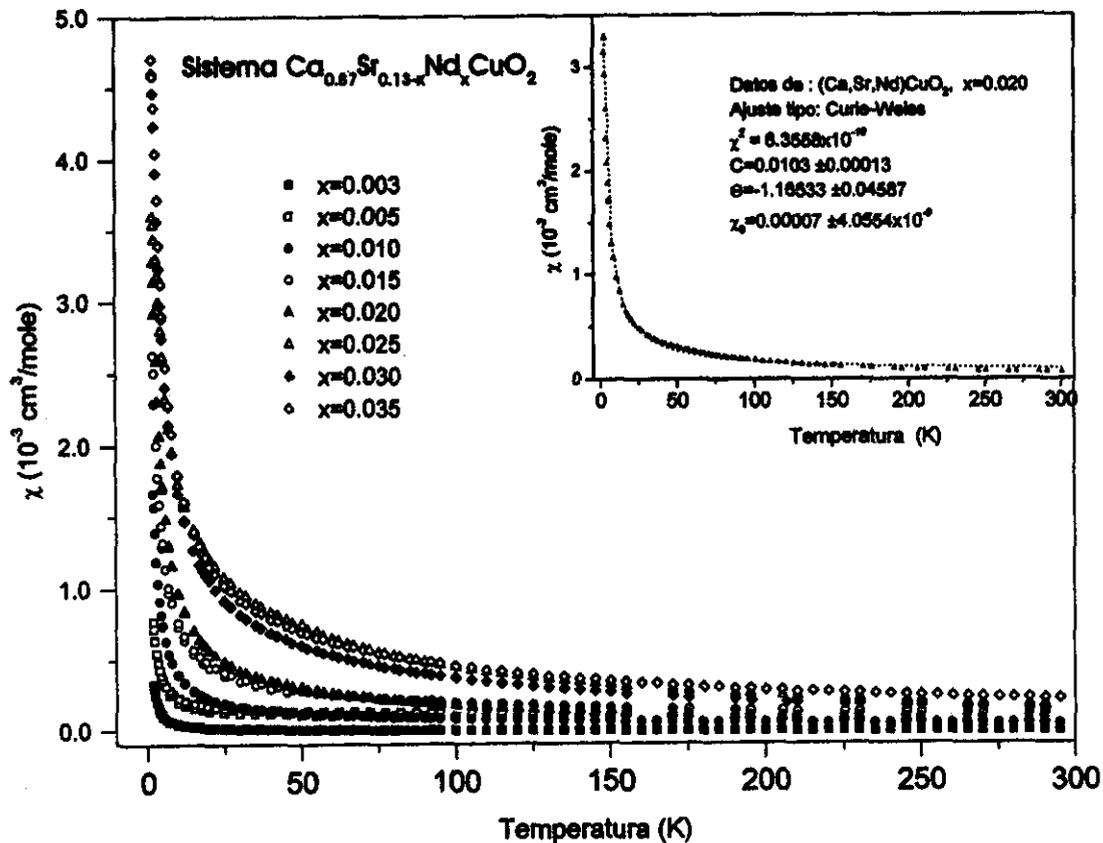


Figura 19 Resultados de la susceptibilidad magnética en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . La gráfica insertada muestra el tipo de ajustes realizados; la línea punteada en ésta corresponde al mejor ajuste para el conjunto de datos experimentales.

Tabla 3.4 Susceptibilidades independientes de la temperatura en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  de las que se han sustraído los términos de  $\chi^{\text{core}}$  y  $\chi^{\text{VV}}$ .

$x$	M (g/mole)	$\chi^+$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )	$\chi^{++}$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )
0.000	141.805	13.751	9.451
0.001	141.862	13.179	8.879
0.002	141.918	15.121	10.821
0.003	141.975	12.972	8.672
0.005	142.088	23.609	19.309
0.010	142.371	17.606	13.306
0.015	142.654	25.967	21.667
0.020	142.937	20.603	16.303
0.025	143.220	32.978	28.678
0.030	143.504	30.882	26.582
0.035	143.787	36.418	32.118

Tabla 3.5 Resultados de los experimentos de susceptibilidad magnética para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ .

$x$	$\chi_o$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )	$\Theta$ (K)	$C$ ( $10^{-3}\text{cm}^3\text{K}/\text{mole}$ )	$\chi^{\text{core}}$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )
0.001	11.710	-0.232	10.250	-4.392
0.003	8.278	-0.211	24.861	-4.394
0.004	20.303	-0.113	39.873	-4.391
0.0075	25.312	-0.076	57.462	-4.395
0.010	38.984	-0.068	83.303	-4.396
0.015	50.719	-0.051	122.674	-4.399
0.020	64.268	-0.234	201.927	-4.401
0.025	71.6786	-0.305	270.6495	-4.404
0.030	91.369	-0.482	468.9730	-4.406

El valor del momento magnético efectivo de los iones y sus soluciones sólidas se pueden calcular de la ecuación para  $p$ , introduciendo el valor del factor de Landé [50]:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (3.4)$$

calculado a partir del estado atómico de las especies en consideración (caso de acoplamiento Russell-Saunders [50]). Para los fines de comparación, hemos obtenido el momento magnético efectivo en la solución sólida; éste puede pensarse como aquel que resulta de un balance neto de momentos individuales de las especies de una composición. Por otro lado, hemos calculado el valor del momento efectivo tomando sólo en cuenta el valor teórico del momento del lantánido en cuestión, como si únicamente los iones lantánidos contribuyeran al momento de la solución sólida.

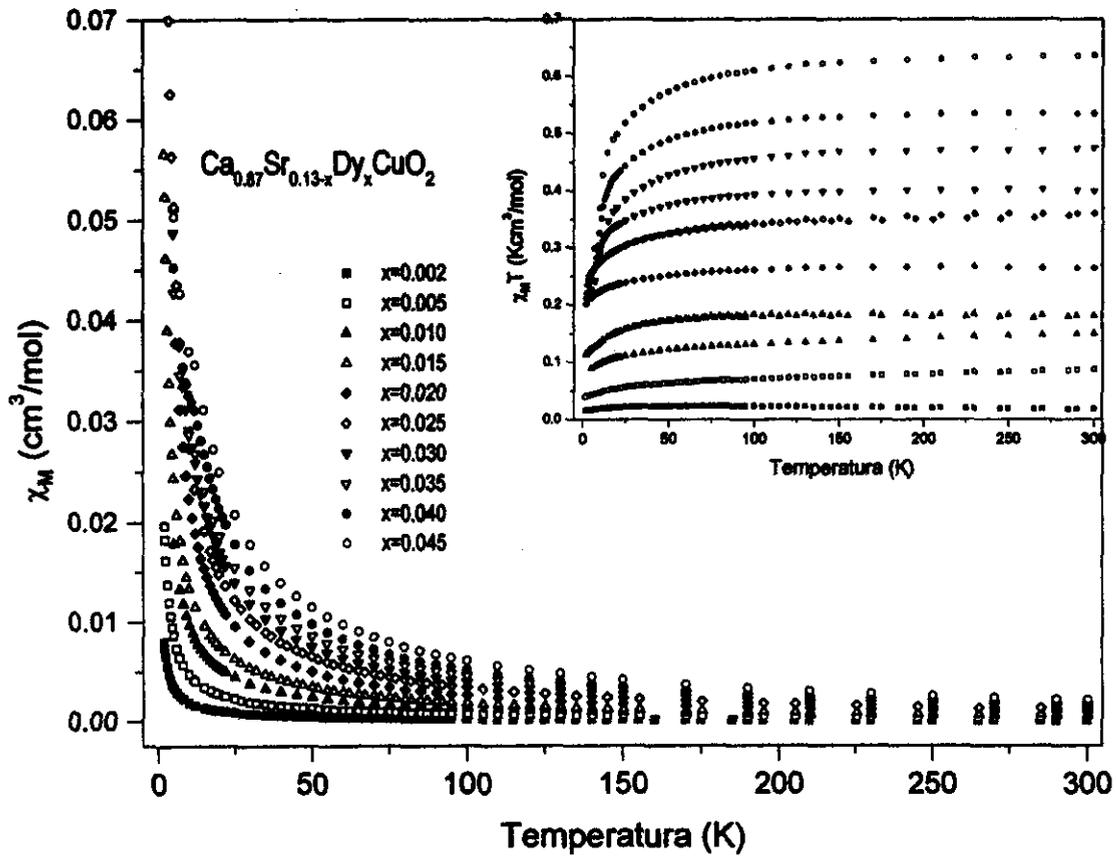


Figura 20 Susceptibilidad magnética molar de los compuestos de la solución sólida  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  como función de la temperatura. En la gráfica interior se muestra el producto de  $\chi T$  vs temperatura, de aquí puede observarse la consistencia en el valor del momento magnético a partir de  $\sim 100$  K

Tabla 3.6 Susceptibilidades independientes de la temperatura en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$  de las que se han sustraído los términos de  $\chi^{\text{core}}$  y  $\chi^{\text{VV}}$ .

$x$	$M$ (g/mole)	$\chi^+$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )	$\chi^{++}$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )
0.001	141.869	16.102	11.802
0.003	141.996	12.672	8.372
0.004	142.060	24.694	20.394
0.0075	142.283	29.709	25.407
0.010	142.442	43.379	39.079
0.015	142.760	55.118	50.818
0.020	143.079	68.669	64.369
0.025	143.397	76.082	71.782
0.030	143.716	95.775	91.475

Tabla 3.7 Resultados de los experimentos de susceptibilidad magnética para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ .

$x$	$\chi_o$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )	$\Theta$ (K)	$C$ ( $10^{-3}\text{cm}^3\text{K}/\text{mole}$ )	$\chi^{\text{core}}$ ( $10^{-5}\text{cm}^3/\text{mole}$ )
0.002	5.734	-0.316	19.861	-4.392
0.005	27.1132	-0.380	47.304	-4.394
0.010	25.767	-1.089	107.522	-4.396
0.015	60.416	-0.344	131.440	-4.399
0.020	23.983	-0.651	238.393	-4.401
0.025	32.092	-0.988	306.848	-4.403
0.030	20.831	-3.067	384.723	-4.406
0.035	-2.632	-6.645	490.262	-4.408
0.040	9.165	-4.900	534.693	-4.411
0.045	12.127	-5.204	627.319	-4.413

Los valores obtenidos para los momentos de los cationes son:  $0.11 \pm 0.030 \mu_B$ , para  $\text{Cu}^{2+}$  (de la  $C$  obtenida al medir  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ );  $2.6 \pm 0.3 \mu_B$ , para  $\text{Nd}^{3+}$ ;  $8.1 \pm 0.44 \mu_B$ , para  $\text{Gd}^{3+}$  y  $10.2 \pm 0.3 \mu_B$ , para  $\text{Dy}^{3+}$ . El valor del momento efectivo para  $\text{Y}^{3+}$ , medido únicamente a partir del valor de  $C$  obtenido de la medición de magnetización como función de la temperatura en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$  para  $x = 0.005$ , resultó ser de  $0.98 \mu_B$ . Este valor no pudo ser corroborado con el de otras composiciones debido a que para las otras concentraciones en las que el sistema de  $\text{Y}^{3+}$  fue preparado, el comportamiento magnético de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$  alrededor de  $25\text{ K}$ , revela la existencia de un tipo de ordenamiento magnético alrededor de esta temperatura. El fenómeno descrito puede observarse en la Fig. A2.17. El ajuste a una ecuación del tipo Curie-Weiss de esta curva resulta demasiado sensible al tratamiento que se dé a los datos en la región de la anomalía. El valor del momento magnético efectivo de  $\text{Y}^{3+}$  resulta fuertemente dependiente del valor de la temperatura a la que se extienda el ajuste tipo Curie-Weiss.

Tabla 3.8 Susceptibilidades independientes de la temperatura en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$  de las que se han sustraído los términos de  $\chi^{\text{core}}$  y  $\chi^{\text{VV}}$ .

$x$	$M$ (g/mole)	$\chi^+$ ( $10^{-5}$ cm <sup>3</sup> /mole)	$\chi^{++}$ ( $10^{-5}$ cm <sup>3</sup> /mole)
0.002	141.959	10.126	5.826
0.005	142.192	31.507	27.207
0.010	142.579	30.163	25.863
0.015	142.966	64.815	60.515
0.020	143.354	28.384	24.084
0.025	143.741	36.494	32.194
0.030	144.128	25.237	20.937
0.035	144.515	1.776	-2.524
0.040	144.903	13.576	9.276
0.045	145.290	16.701	12.399

La posibilidad de una transición de fase magnética en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$  no fue estudiado con mayor detalle. En este mismo sistema ( $x = 0.01$ ) se realizaron mediciones de susceptibilidad con otros valores de campo ( $H=25$  gauss, 1 T y 3 T) con el propósito de distinguir si el comportamiento de la susceptibilidad  $\sim 25\text{K}$  debería asignarse a una posible transición magnética (posiblemente antiferromagnética), o a la existencia de una muy pequeña fracción de la muestra que presentara diamagnetismo, como sugiere la gráfica de la Fig. 3.21. El comportamiento resultó no depender del valor del campo aplicado, como sería el caso del diamagnetismo asociado con superconductividad de alta temperatura. Pensamos que dicho comportamiento puede estar asociado con un ordenamiento magnético inducido por la presencia de  $\text{Y}^{3+}$  en la estructura.

En la gráfica de la Fig. 3.22 se muestran los valores de la constante de Curie-Weiss de la solución sólida como función de contenido de los iones Ln. Los valores esperados para la constante  $C$  (que aparecen en la gráfica con figura hueca) se calcularon a partir de la contribución de los cationes trivalentes,  $\text{Ln}^{3+}$  [43]. En esta gráfica puede observarse que los valores de  $C$  correspondientes a las soluciones sólidas que contienen Gd y Dy comparan aceptablemente con el valor de  $C$  que se obtendría de la mera contribución de los cationes  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Dy}^{3+}$  libres, con una mayor dispersión para el caso de Gd en valores de  $x \geq 0.02$ . En el caso de la solución sólida con Nd esta diferencia entre los valores observados y los calculados es sistemática. Atendiendo al valor determinado del momento magnético para Nd, restando la contribución de los otros iones de la fórmula, podría sugerirse, o que se trata de un caso en el que existe un estado divalente para Nd, o bien que existe un tipo de interacción entre los momentos magnéticos de átomos vecinos que provoca la disminución al valor observado, con respecto al asociado con  $\text{Nd}^{3+}$ . Un elemento adicional en este punto se tiene al observar el valor del momento magnético obtenido para los átomos de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.11 \mu_B$ ). Por otro lado, mediante espectroscopía de fotoemisión de la banda de valencia,

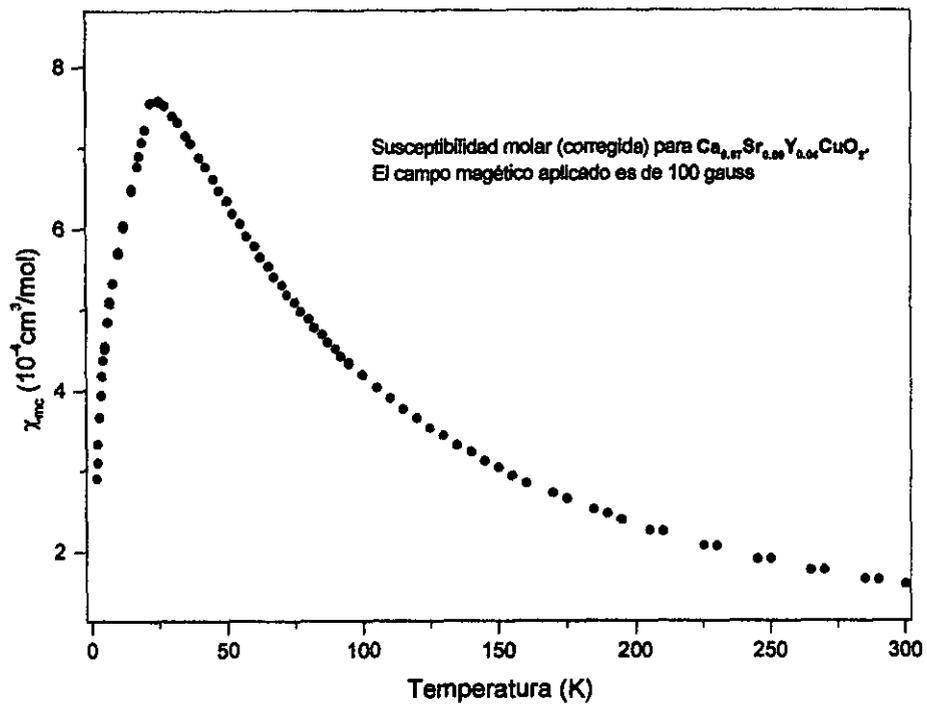


Figura 21 Susceptibilidad magnética molar para  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.09}\text{Y}_{0.04}\text{CuO}_2$ , del valor de  $\chi_m$  se ha sustraído el de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ .

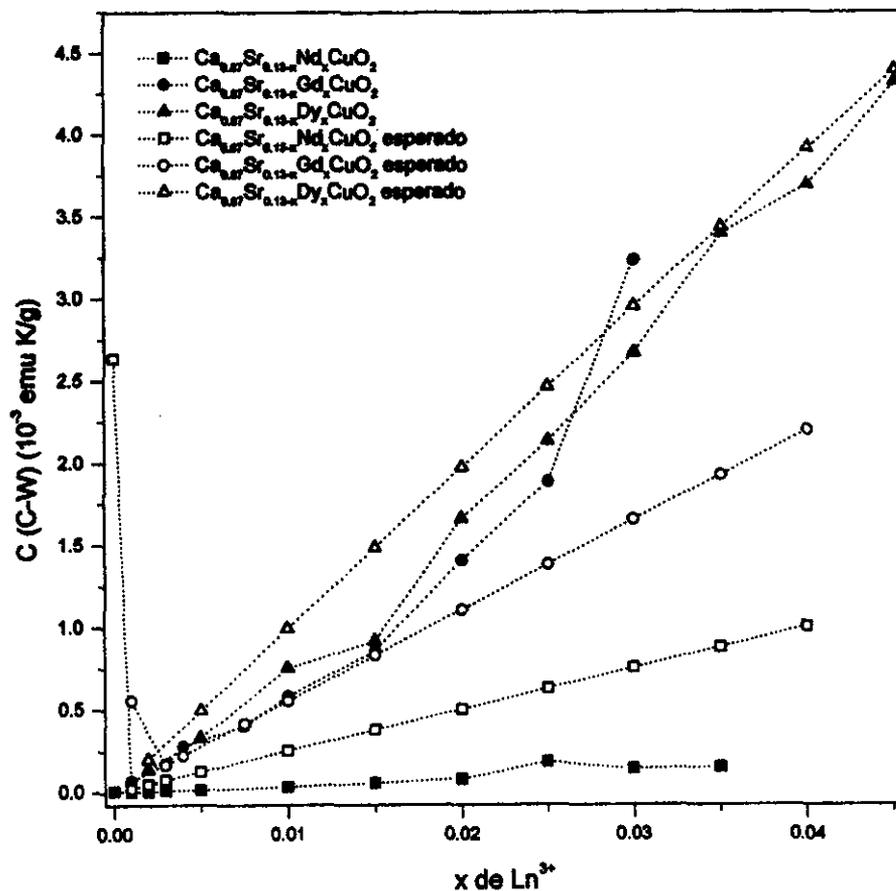


Figura 22 Valor de la Constante de Curie-Weiss para las soluciones sólidas de  $Ca_{0.87}Sr_{0.13-x}Ln_xCuO_2$ . Las obtenidas experimentalmente aparecen con símbolos llenos; las estimadas con símbolos huecos y se considera sólo la contribución del correspondiente ion  $Ln^{3+}$

M Kluda *et al.* [13], han mostrado que el estado de Nd corresponde a la un ion trivalente en  $Sr_{0.85}Nd_{0.15}CuO_2$ ; Podlesnyak *et al.* [11] obtienen similares resultados en muestras con diferente contenido de Nd,  $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$  ( $x=0.07$  y  $0.015$ ).

Los valores de  $\Theta$  obtenidos de los ajustes de los datos experimentales aparecen en la Fig. 3.23 como función del contenido  $x$  de lantánido. De ésta puede verse que todos los valores obtenidos son negativos y que existe una tendencia a hacerse más negativos con el valor de  $x$  en la fórmula. Los valores obtenidos para  $\Theta$  serían indicativos de la existencia de un ordenamiento antiferromagnético. Los valores de  $\Theta$  obtenidos de nuestros datos son indicativos de la presencia de un antiferromagneto a temperaturas por encima de la temperatura de Néel [44]. El valor de  $\Theta$  en  $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ , determinado por ajuste de los datos de difracción de neutrones sobre un modelo de Curie-Weiss, es de 56 K [46]. Para  $Ca_{0.85}Sr_{0.15}CuO_2$  la temperatura de Néel que se reporta es de  $T_N = 537 - 540$  K [47, 48, 49] y mediante estudios de RMN y

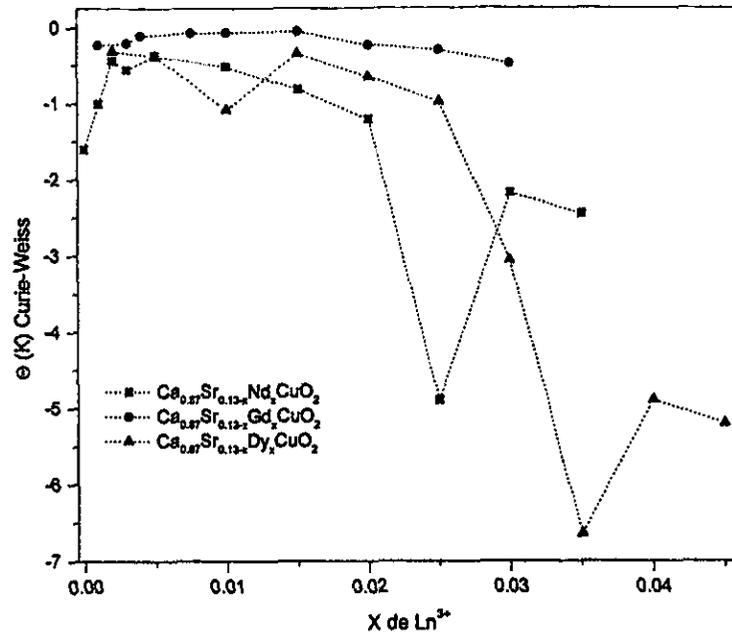


Figura 23 Valores de  $\Theta$  vs. contenido de  $\text{Ln}^{3+}$  para los sistemas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ . Los valores mostrados corresponden a los de los ajustes de los datos experimentales en los que se ha restado la susceptibilidad de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ .

rotación de muones [47, 48] se ha podido establecer la existencia de una compleja estructura magnética que exhibe un entrecruzamiento en el orden magnético ( $2D \rightarrow 3D$ ) a valores de  $T \sim 350$  K. No existe a la fecha un estudio que detalle el carácter microscópico del orden magnético referido en sistemas sustituidos con lantánidos.

La manera general en la que se expresa la susceptibilidad magnética de un sistema no conductor que contiene momentos magnéticos que no interactúan está dada [75] por términos que expresan las contribuciones diamagnéticas independientes de la temperatura; un término de Langevin en el que estarán contenidos las contribuciones dependientes de la temperatura y un término de susceptibilidad, en la que se contemplan tanto la anisotropía magnética de los sólidos como aquellas contribuciones que resultan de la forma en la que se rompe la degeneración de algunos estados atómicos, como consecuencia de su campo cristalino y de la presencia de un campo magnético externo. Esta última contribución se conoce como susceptibilidad de Van Vleck.

$$\chi(T) = \chi^{\text{diamag}} + \chi(T) + \chi^{\text{VV}}$$

En el término dependiente de la temperatura la principal contribución proviene de la susceptibilidad de Curie (de Curie-Weiss para nuestro caso).

En el caso más general, que contempla a sólidos aislantes y conductores, los términos

de susceptibilidad magnética que son independientes de la temperatura ( $\chi_o$  a partir de ahora), contienen cuatro contribuciones: la llamada susceptibilidad magnética de core (diamagnetismo de core),  $\chi^{core}$ ; la susceptibilidad de Pauli, debida a los electrones de conducción (paramagnetismo de Pauli),  $\chi^{Pauli}$ , el término correspondiente al diamagnetismo de Landau,  $\chi^{Landau}$  y la llamada susceptibilidad de Van Vleck,  $\chi^{VV}$ . La ecuación para la contribución independiente de la temperatura quedaría entonces expresada por:

$$\chi_o = \chi^{core} + \chi^{Pauli} + \chi^{Landau} + \chi^{VV} \quad (3.5)$$

Los términos  $\chi^{Pauli}$  y  $\chi^{Landau}$  son más importantes en sistemas conductores; en sistemas aislantes el término  $\chi^{Landau}$  es prácticamente despreciable.

El término  $\chi^{core}$  está asociado con la respuesta magnética de los electrones interiores de los átomos; su valor puede ser obtenido a partir del tratamiento de Larmor-Langevin para átomos libres. El valor para la susceptibilidad volumétrica está dado por la ecuación 3.6 [50]:

$$\chi^{core} = -\frac{e^2}{6m_e} N \sum_{i=1}^N \langle R_i^2 \rangle, \quad (3.6)$$

en esta ecuación, la suma se realiza para cada uno de los  $N$  electrones en el átomo y  $R$  representa el radio medio de cada uno de los orbitales de éstos. Esta susceptibilidad diamagnética incrementa con el número de electrones en el átomo y es esencialmente independiente de la temperatura. La contribución magnética del core es muy utilizada en la caracterización de sustancias con un paramagnetismo débil y el valor para un compuesto dado ha de obtenerse como la suma de las contribuciones de cada uno de los átomos que lo forman. Los valores para la susceptibilidad del core pueden consultarse en la literatura [51] (aparecen como constantes de Pascal). Los valores de estas constantes para los átomos involucrados en los compuestos que hemos preparado son:  $\text{Ca}^{2+} = 8$ ;  $\text{Sr}^{2+} = 15$ ;  $\text{Nd}^{3+} = 20$ ;  $\text{Gd}^{3+} = 20$ ;  $\text{Dy}^{3+} = 19$ ;  $\text{Cu}^{2+} = 11$ ;  $\text{O}^{2-} = 12$ , todos en unidades de  $-1 \times 10^{-6}$  emu/mol [51]

El paramagnetismo de Pauli, también llamado de electrones libres o de espín, puede calcularse a partir de las consideraciones del momento magnético asociado con el momento angular intrínseco de los electrones. Para un gas de electrones que obedece la estadística de Fermi-Dirac, a  $T = 0$  K, la expresión para la susceptibilidad magnética es [50, 52]

$$\chi^{Pauli} = 2\mu_B^2 N(E_F) \quad (3.7)$$

donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y  $N(E_F)$  es la densidad de estados al nivel de Fermi —en realidad  $N(E_F)$  sería densidad de estados electrónicos por unidad de dirección de espín—. El cálculo para  $T > 0K$  muestra que en el intervalo de temperaturas como el que aquí se trata (la temperatura de degeneración es del orden de  $10^4 K$ ), el paramagnetismo de espín no depende significativamente de la temperatura [50, 52]. En el caso de que el valor de la energía de Fermi,  $E_F$ , sea mucho mayor que  $k_B T$  ( $E_F \gg kT$ ) [53]:

$$\chi = 2\mu_B^2 N(E_F) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.8)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann, puede verse recuperada la expresión de la ecuación 3.7. Introduciendo la temperatura de degeneración podría observarse que la susceptibilidad paramagnética del gas degenerado de electrones es del orden de  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  veces el valor correspondiente para el gas no degenerado [50].

En el caso del término de Landau,  $\chi^{Landau}$ , éste es causado por el movimiento de los electrones en presencia de un campo magnético. La expresión de este término, en el caso de un gas no degenerado, es [50]

$$\chi^{Landau} = -\frac{3}{2} \mu_B^2 N(E_F) \quad (3.9)$$

Combinando la ecuación 3.9 con la de la susceptibilidad de Pauli para un gas no degenerado de electrones, Ec. 3.7, podría verse que están relacionadas por

$$\chi^{Pauli} = -3\chi^{Landau}. \quad (3.10)$$

Una expresión más general podría obtenerse si uno incorpora la dependencia en las expresiones de la susceptibilidad de Pauli y de Landau con la masa efectiva,  $m^*$ , de los electrones [52, 75]. De esta manera pueden incorporarse efectos de las bandas de los electrones de conducción entre ambas relaciones, de forma que si se incorpora esta consideración:

$$\chi^{Landau} = -\frac{1}{3} \left[ \frac{m}{m^*} \right]^2 \chi^{Pauli} \quad (3.11)$$

A partir de esta última ecuación, si se desprecia la contribución de Van Vleck y se dispone de una relación para el cociente de masas, podría calcularse un valor para la susceptibilidad de Pauli a partir de mediciones magnéticas directas:

$$\chi^{Pauli} = \frac{3}{2} [\chi_o - \chi^{core}]. \quad (3.12)$$

donde se ha asumido que  $m^* = m$ .

Una manera de probar la validez del tratamiento del gas de Fermi para un sistema dado consiste en aplicar la relación  $\frac{\gamma}{\chi^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{\mu_B} \right)^2$  (donde  $\gamma$  es el coeficiente de Sommerfeld para el calor específico), si se dispone de los respectivos datos [27]. La obtención de una constante sería indicativa de la validez de la aproximación hecha, ya que para un gas de Fermi este cociente es  $(1/3)(\pi k_B/\mu_B)^2$ .

En algunos sistemas superconductores como  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) [55],  $Bi_2Sr_{1.6}La_{0.4}CuO_{6+\delta}$ ,  $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ,  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  y  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  [62] y  $LaBaCaCu_3O_{7+\delta}$  se ha utilizado la aproximación del gas de Fermi [56] con el propósito estimar valores de parámetros termodinámicos no disponibles y calcular a partir de estos parámetros del estado superconductor de estos compuestos. Sus resultados les permiten hacer comparaciones con algunas mediciones experimentales provenientes de otras mediciones o con cálculos detallados de estructura electrónica de estos compuestos. La relación básica usada por Peng *et al.* [55, 56] es:

$$\gamma = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{\mu_B} \right)^2 \chi^{Pauli} \quad (3.13)$$

A partir de ésta y la relación conocida entre la densidad de estados al nivel de Fermi  $N(E_F)$  y el valor de  $\gamma$ , se puede hacer una estimación inmediata de  $N(E_F)$ , con la aclaración de que en esta relación no se toman en cuenta efectos que pudieran significar un exacerbamiento, tanto de la susceptibilidad como del calor específico que hagan no válida la igualdad 3.15 [55, 54]. Esta ecuación para  $\gamma$  también se ha obtenido modelando a los cupratos superconductores como planos conductores (2D) con interdifusión de los portadores de carga entre ellos [57]. En el caso de cupratos superconductores del tipo  $La_{2-x}A_xCuO_4$  e  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , una ecuación para la  $\gamma$  que considera una modificación de la ecuación 3.15 y que toma en cuenta la constante de acoplamiento electrón-fonón de McMillan,  $\lambda$ , es  $\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda)^{1/2}$ . En ésta los valores estimados para  $\lambda$  son 0.1 y 0.3, respectivamente [63]. Con base en esta expresión y los valores de  $\lambda$ , puede decirse que los resultados obtenidos con la expresión para un gas degenerado de electrones, deberán expresar con buena aproximación los valores de la constante de Sommerfeld de los sistemas superconductores citados.

A partir de los valores de  $\gamma$  se pueden calcular los de  $N(E_F)$ , la densidad de estados al nivel de Fermi, por la relación

$$N(E_F) = \left( \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} \right)^{-1} \gamma = 7.97 \times 10^{30} \gamma, \quad (3.14)$$

donde la densidad de estados tendrá las unidades de [estados/cm<sup>3</sup> erg dirección de espín] si la  $\gamma$  se expresa en unidades de [erg/cm<sup>3</sup> K<sup>2</sup>].

Los resultados experimentales sobre anisotropía magnética en cristales orientados de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  [58, 59] y en monocristales de  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  [60] han revelado la importancia del término de paramagnetismo de Van Vleck. La anisotropía magnética de los sólidos cristalinos tiene como origen tanto la interacción espín-orbita como la interacción dipolo-dipolo que resultaría de los momentos magnéticos asociados con la polarización de espín [61]. En la interacción espín-orbita se tiene en cuenta la manera en la que los orbitales atómicos reflejan la estructura cristalina; en las soluciones para el hamiltoniano de Zeeman por teoría de perturbaciones, la perturbación de primer orden proviene sólo de la interacción espín-campo magnético externo y en su solución para la energía aparecen dos términos. El primero está relacionado con las observaciones experimentales de anisotropía magnética y el segundo con el llamado desplazamiento  $g_o$ . Para sistemas de electrones  $d$  localizados, el primer estado excitado (del segundo término) es, en el caso más general, energéticamente mayor que  $k_B T$  y el tipo de paramagnetismo que resulta es independiente de la temperatura, este es el llamado paramagnetismo de Van Vleck [61, 75]. Un caso ilustrativo aquí proviene [75] de compuestos con  $\text{Eu}^{3+}$ . En el caso del estado basal de  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_0$ ,  $J=0$ ) el momento magnético del ion sería cero, mientras que el valor observado es de  $3.4 \mu_B$ . La razón de esta diferencia proviene de que el primer estado excitado de  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^7F_1$ ), se encuentra a  $\Delta/k_B = 350$  K encima del estado basal. Este será un caso en el que la susceptibilidad sí dependerá de la temperatura. Para  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  esta dependencia tiene una temperatura de inicio menor ( $\sim 100$  K) que la referida y continúa por encima de 300 K [60].

Los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  [58, 59] y  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  [60] muestran la existencia de una anisotropía magnética en la que los valores mayores de  $\chi$  corresponden a una dirección perpendicular a los planos  $\text{CuO}_2$ . Los cálculos en los que se estima el valor de la susceptibilidad de Van Vleck, considerando sólo la presencia de la  $\chi^{\text{Pauli}}$  y la  $\chi^{\text{core}}$  reportan  $0.48 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$  por cada plano de  $\text{CuO}_2$  en la fórmula [62]. Mediante resonancia magnética nuclear  $\text{O}^{17}$  el valor estimado es de  $0.43 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mole}$  [58, 62]. Como puede observarse de los datos reportados, en ellos se pretende obtener una contribución paramagnética para cada unidad de  $\text{CuO}_2$  en la celda unitaria. En los compuestos que presentamos en este trabajo no hay un plano de  $\text{CuO}_2$  por celda unitaria, se trata de un sistema de un número infinito de capas  $\text{CuO}_2$  (aunque ciertamente sí hay una unidad de  $\text{CuO}_2$  por cada fórmula del compuesto,  $Z=1$ ).

Las determinación directa del calor específico es una de los procedimientos experimentales más favorecidos con el fin de estimar la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi de las nuevas cerámicas superconductoras [54]. Este procedimiento aparte de determinar los parámetros termodinámicos de la(s) fase(s) en cuestión, es una de las fuentes de información más rica sobre el espectro electrónico, fonónico y de excitaciones magnéticas [65]. Todos los parámetros del estado superconductor podrían, de hecho, determinarse a partir de mediciones de calor específico [54]. En el caso de

los experimentos que se realizan sobre compuestos cerámicos existen dificultades que parecen inherentes a la naturaleza misma de los compuestos; éstas tienen que ver con la magnitud de la contribución, la naturaleza desordenada de las cerámicas superconductoras y la estabilidad de las mismas, que en ocasiones significa la imposibilidad de reproducir el resultado de un experimento [54]. Lo anterior, al margen de lo que en sí misma es una medida de calor específico: el valor obtenido representa una forma integral de respuesta, que no espectral de la misma. En el caso de la estimación de las propiedades electrónicas de estado normal de los cupratos superconductores, los valores obtenidos de mediciones de calor específico a temperaturas por encima de  $T_c$  resultan "inciertas" por dos razones principales: por un lado la contribución de la red cristalina es varios órdenes de magnitud mayor que la contribución electrónica y por otro, se espera ya una dependencia del valor de la constante de Sommerfeld,  $\gamma$ , con la temperatura [54].

El procedimiento alternativo para determinar el valor de la constante de Sommerfeld, vía mediciones de susceptibilidad magnética, hace uso de la ecuación 3.14 en la que es frecuente considerar la constante de exacerbamiento de Stoner,  $S$ . Mediante cálculos de estructura electrónica se sugiere que el valor de  $S$  podría ser de 7 para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.9}$  [66], pero de sólo 1.15 para  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [67].

Los valores obtenidos experimentalmente para  $\gamma$  en  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ , van de 0.5 [mJ/mol K<sup>2</sup>] ( $x = 0$ ) [69] a 5 [mJ/mol K<sup>2</sup>] ( $x = 0.15$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [70, 71, 72, 73]. Para  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , los valores esperados a partir de cálculos [74] de estructura electrónica van de 2.6 a 4.0 [mJ/mol K<sup>2</sup>] [54, 27]. Para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se reportan valores experimentales de  $\gamma$  en 9 mJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup> [54] y se sabe que los valores obtenidos de  $\gamma$  resultan depender fuertemente del contenido de oxígeno en las muestras (para  $\delta = 1$  es 2.86 [mJ/mol K<sup>2</sup>], mientras que para  $\delta = 0$ , vale 4.92 [mJ/mol K<sup>2</sup>] [76]). Los valores calculados en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  van de 7.4 a 13 [mJ/mol K<sup>2</sup>] [54, 27]. Las mediciones de  $\gamma$  en ciertos sistemas como  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.20$ ) pueden ser excepcionalmente grandes, como 4 [J/(mol Nd) K<sup>2</sup>] y 200 [mJ/mol K<sup>2</sup>] en  $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Se ha propuesto que en casos como estos existen fenómenos electrónicos como los que se dan en los llamados fermiones pesados [77, 27] y que pudieran estar jugando un papel importante en el mecanismo para lograr el estado superconductor, o que existiera un estado electrónico coexistiendo con el mismo estado de condensación superconductor [84, 85].

La descripción de la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi ha significado uno de los temas más discutidos en los tratamientos teóricos de los compuestos superconductores con alta  $T_c$  [78, 79]. Por las propiedades de transporte electrónico en estos compuestos, se sabe que el número de portadores de carga debe ser relativamente bajo y que, con base en los cocientes de resistividad ( $\rho_c/\rho_{ab} \approx 100$  para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ; 300 para  $(\text{Nd,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ ;  $10^5$  para  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [27]), esta distribución de portadores debería estar asociada con una gran diferencia en la densidad

## Capítulo 4 DISCUSIÓN

### 4.1 DE ASPECTOS ESTRUCTURALES.

Los difractogramas de rayos-X y los análisis de Rietveld con los datos numéricos de los mismos, nos permiten asegurar que se ha conseguido preparar compuestos con estructura de capa infinita en el sistema  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ . Una vez elegida una composición en éste, se ha remplazado al Sr introduciendo los cationes Y, Nd, Gd y Dy. Los intervalos de solubilidad para cada una de las composiciones se establecieron a partir de los patrones de difracción de rayos-X. El valor del radio iónico de los sustituyentes justifica que los intervalos de solubilidad sean tan semejantes. Adicionalmente al criterio que aporta la difracción de rayos-X en favor de la incorporación de los lantánidos en la estructura del compuesto anfitrión  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ , existen pronunciados cambios en la resistividad eléctrica de los compuestos como función del contenido de sustituyente. Aunque existen un par de reportes previos sobre la determinación del intervalo de solubilidad [1, 2] en  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ , no existe el mismo que dé cuenta de la introducción de lantánidos bajo condiciones de presión atmosférica. La utilización de técnicas de alta presión con este propósito, conduce a la obtención de fases adicionales a la tetragonal de capa infinita. Xingjiang *et al.* reportan la formación del sistema  $((\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_{1-x}\text{La}_x)\text{CuO}_2$  con  $x = 0.00-0.10$ , también en una atmósfera de presión; los patrones de difracción del mismo reporte señalan que, aunque en este intervalo la fase de capa infinita persiste hasta  $x = 0.10$ , a partir de  $x = 0.02$  el contenido de fases ajenas es ya notorio [3].

Con base en estudios realizados por difracción de neutrones [4], en los que se minimiza la posibilidad de que existan ocupaciones intersticiales de oxígeno en  $(\text{Sr},\text{La})\text{CuO}_2$ , puede asegurarse que en el caso de los compuestos que hemos preparado,  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}$  y  $\text{Dy}$ ), se trata de soluciones sólidas del tipo sustitucional, en las que los átomos trivalentes que se han introducido se incorporan en los sitios  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  de  $\text{Ca}(\text{Sr})$  en la celda unitaria. La posibilidad de que la sustitución de estos átomos sea en los sitios de Cu, aunque no está cancelada, es pequeña; baste mencionar que en estado de oxidación III, el número de coordinación 4 no es frecuente en las tierras raras; cuando se presenta la geometría que adoptan es la de un tetraedro distorsionado [5].

El comportamiento de los parámetros de celda como función del contenido de  $\text{Ln}^{3+}$

es consistente con la interpretación que del mismo se da en trabajos en los dicha sustitución se lleva a cabo en altas presiones [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. La sustitución de iones trivalentes tiene el efecto de incorporar electrones en orbitales antielazantes, implicando con esto una disminución en el orden de enlace. De la Fig. 3.6, puede observarse una contracción continua en el parámetro  $c$ , que resultaría del efecto de introducir un catión con un radio iónico muy similar al de Ca(Sr), pero con mayor carga nuclear, en un ambiente (planos  $\text{CuO}_2$ ) con una mayor densidad electrónica. El comportamiento del parámetro  $a$  puede ser indicativo de la existencia de los dos elementos; por un lado, como ya se mencionó, la elongación del enlace Cu-O como consecuencia de un menor orden de enlace; por otro, para mayor concentración de  $\text{Ln}^{3+}$ , la manifestación, tanto del radio iónico como de la carga de  $\text{Ln}^{3+}$ , que dan como resultado una aparente cancelación del efecto de los electrones añadidos sobre el enlace Cu-O. Para los últimos valores de composición, el parámetro  $a$  tiene un valor similar al de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . Aquí la excepción es el compuesto sustituido con itrio, que siendo el de menor radio iónico, por efecto estérico solamente, debería mostrar una reducción continua en el parámetro  $a$ . Lo que se observa es que el valor de  $a$  es prácticamente constante en el intervalo de estabilidad de la estructura.

#### 4.2 DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO.

En el sistema  $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$  los análisis que se han hecho, ajustando las curvas de resistividad a un proceso de activación del tipo Arrhenius (Fig. 4.1) y al modelo de localización electrónica con la ecuación de Efros-Shklovskii (Fig.3.9), tienen los mejores valores en los parámetros de dispersión estadística. El modelo microscópico de la conducción eléctrica implica en ambos casos la existencia de una brecha energética. En el caso del tratamiento vía una ecuación de Arrhenius, éste nos permitiría hacer un cálculo del valor de esta brecha, sin embargo, este modelo, basado en un problema de dos niveles, es inmediato y por lo mismo ignora más detalles microscópicos del sistema. Aunque para el caso de la conductividad eléctrica de  $\text{Sr}_{0.09}\text{Ca}_{0.91}\text{CuO}_2$ , Yamane *et al.* proponen un comportamiento tipo Arrhenius [15], es claro que tratándose de cupratos que son estructuralmente congéneres de los cupratos superconductores, el tema del transporte eléctrico ha recibido mucha atención, especialmente en lo que refiere a los mecanismos y sus implicaciones microscópicas [16]. En el tratamiento de Mott de la conducción electrónica en sistemas de periodicidad limitada, por un mecanismo de saltos de alcance variable, se supone que la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi permanece constante. En el tratamiento de Efros-Shklovskii, al considerar dentro de los efectos de localización electrónica, la interacción coulombiana, se concluye que esta interacción es responsable de una disminución en la densidad de estados (que valga cero, en el caso originalmente expuesto por Efros-Shklovskii. En tratamientos posteriores se habla de una repulsión débil en el que está implícito otro exponente para la temperatura y en el que el valor de  $N(E_F)$  no es necesariamente cero [17, 18]) y que el sistema está ahora en nuevo régimen en el que la conductividad

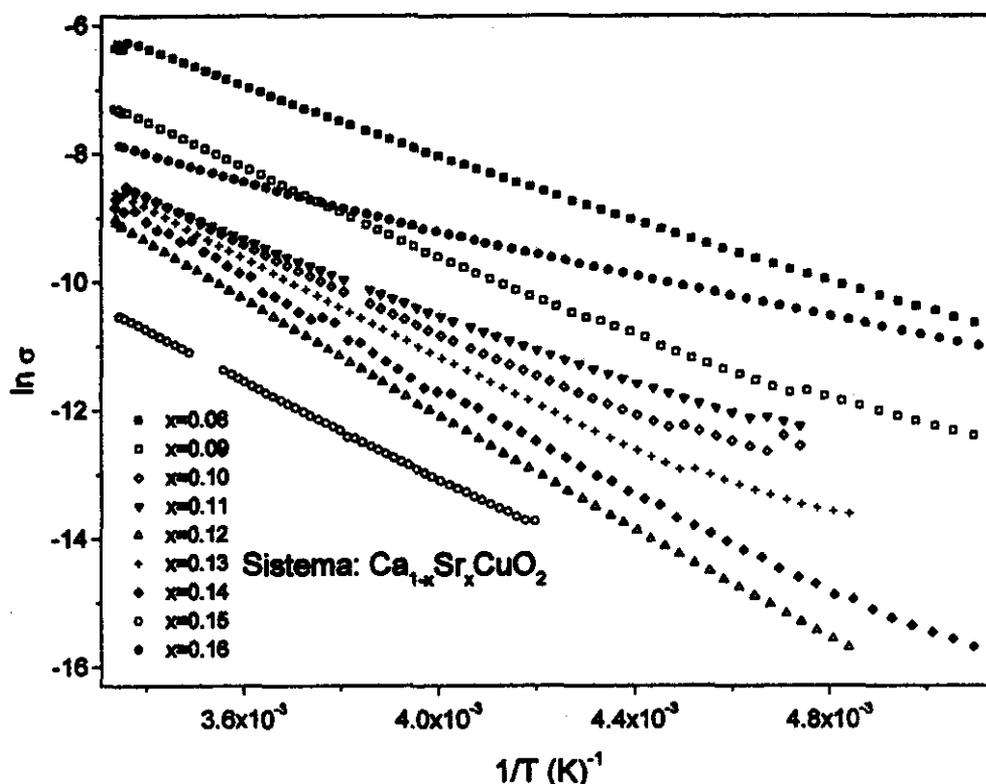


Figura 1  $\ln(\text{conductividad})$  vs.  $T^{-1}$  en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Al existir una buena linealidad en este sistema, podría suponerse que en el mecanismo de conducción eléctrica está implicada una activación térmica, con un valor de la energía de activación que pareciera tener una débil dependencia con el contenido de estroncio.

está determinada por una brecha energética cuya contribución principal es la energía de repulsión coulombiana [19]. Los cálculos de estructura electrónica de los cupratos superconductores que explican de mejor manera los resultados experimentales, han incorporado en sus tratamientos la existencia de correlaciones electrónicas en las que las interacciones coulombianas están contenidas [20].

Con base en las observaciones sobre el comportamiento del transporte eléctrico DC en las composiciones que incluyen lantánidos, resultaría una abrupta disminución en los valores de la energía de activación (con al análisis tipo Arrhenius), además de que tal descripción debe ser limitada a ciertos intervalos de temperaturas; en dicho intervalos no encontramos relación alguna, ni con la concentración, ni con el tipo de sustituyente. La descripción de los sistemas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  con base en una ecuación del tipo Arrhenius se vuelve artificiosa. Los ajustes de los datos de resistividad vs. temperatura de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , utilizando la ecuación de Efros-Shklovskii presentan valores de dispersión estadística más bajos aún que aquéllos en

los que ajusta a una ecuación tipo Arrhenius. Desde nuestro punto de vista el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  es consistentemente descrito como un aislante de Mott-Hubbard en el que la brecha existente se establece entre una banda inferior de Hubbard (LHB) y la correspondiente banda superior de Hubbard (UHB). El origen de estas bandas de Hubbard podría bien corresponder a los orbitales  $3d$  del Cu ó a orbitales híbridos  $\text{Cu}(d_{x^2-y^2})-\text{O}(p_x, p_y)$  [20, 23]. Existen tratamientos adicionales sobre la estructura energética de bandas de este problema, en particular Kubo *et al.*[21] al explicar la conductividad eléctrica de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{CuO}_2$ , propone un modelo de Hubbard de dos bandas (finalmente el sistema no puede ser descrito así para toda  $x$ ).

Las linearidades en los ajustes de la conductividad de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  para un mecanismo VRH, mostrados en la Fig. 3.8, son indicativos de un proceso bidimensional. Este resultado, anticipado por los resultados sobre la estructura electrónica del sistema, constituiría un elemento de apoyo a la suposición que se hizo en el capítulo anterior en el que se asume que las características de las mediciones sobre películas, tendrían también que ser mostrados por muestras policristalinas (como las nuestras). Adicionalmente a lo expuesto, los experimentos sobre conductividad óptica a temperatura ambiente hechas por Dore *et al.*[24] en películas de cupratos de capa infinita, muestran que el espectro fonónico está básicamente limitado a los planos  $[\text{CuO}_2]$ . El sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  es, a la luz de nuestras medidas eléctricas, básicamente bidimensional y las suposición hecha en el capítulo precedente es sustentada por este resultado.

De la observación de las gráficas de resistividad *vs.* temperatura (Fig. 3.10-17) es notorio que la sustitución de  $\text{Sr}^{2+}$  por iones trivalentes no tiene el mismo efecto en en la resistividad y que aún para el caso de elementos químicamente tan idénticos como Y, Nd, Gd y Dy existe una diferencia que también se manifiesta en sus propiedades magnéticas. No tenemos elementos que contribuyan a explicar por qué el efecto de introducir Dy en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  pueda conducir a metalización de las muestras, no observada en Y, Nd y Gd. Las diferencias en los valores de los parámetros de la celda unitaria (Fig. 3.6) son apenas significativos para ser tomados en cuenta. Llama la atención, en cambio, que en los casos en los que más se abate la resistividad eléctrica (y metalización) corresponda con aquéllos en los que los momentos magnéticos de los lantánidos se manifiestan como los de iones trivalente libres. También en estos se observan los valores más altos en la susceptibilidad de Pauli.

Como una alternativa que pudiera brindar elementos adicionales sobre el efecto que en la conductividad eléctrica tiene la introducción de los cationes de Y, Nd, Gd y Dy (asumiendo que son trivalentes), preparamos tres composiciones del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{In}_x\text{CuO}_2$  ( $x = 0.005, 0.01$  y  $0.03$ ). El indio tiene un radio trivalente (0.94 Å) muy semejante al de los lantánidos trivalentes ( $\text{Y}^{3+}$ :1.04 Å;  $\text{Nd}^{3+}$ :1.12 Å;  $\text{Gd}^{3+}$  :1.08 Å;  $\text{Dy}^{3+}$ :1.05 Å [22])y la formación de la fase de capa infinita nos pareció factible. El difractograma de rayos-X nos indica que estos compuestos con In son

isoestructurales con los de los compuestos que contienen a los lantánidos (Figuras A.1.5 y A.1.10). En la Fig. 4.2 se pueden observar los resultados de las mediciones de resistividad eléctrica como función de la temperatura. El comportamiento de la resistividad para las composiciones mostradas es similar al obtenido en las muestras sin átomos de tierras raras,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , esto es, un efecto prácticamente nulo en la resistividad con la introducción de In; con valores de la misma en el mismo intervalo que la muestra con  $x = 0.13$ .

Con la consideración de que la especie introducida es  $\text{In}^{3+}$  (que significaría también la inserción de un donador de electrones), el efecto de incorporar los iones Y, Nd, Gd y Dy, no radica en que éstos pudieran actuar como fuente de portadores de carga (electrones), para una misma estructura electrónica en la vecindad del nivel de Fermi (que de hecho se desplazaría muy ligeramente con respecto al compuestos sin sustituyentes), sino en la manera en la que ésta pudiera modificarse, debido muy probablemente, a una modificación de los estados en la vecindad del nivel de Fermi. Con base en lo anteriormente expuesto, proponemos que la manera en la que el transporte eléctrico es modificado en los sistemas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  obedece a la presencia nuevos estados al nivel de Fermi; estos serían introducidos en la estructura de bandas y tendría el efecto de romper el régimen de repulsión coulombiana por un mecanismo como el que sugerimos adelante.

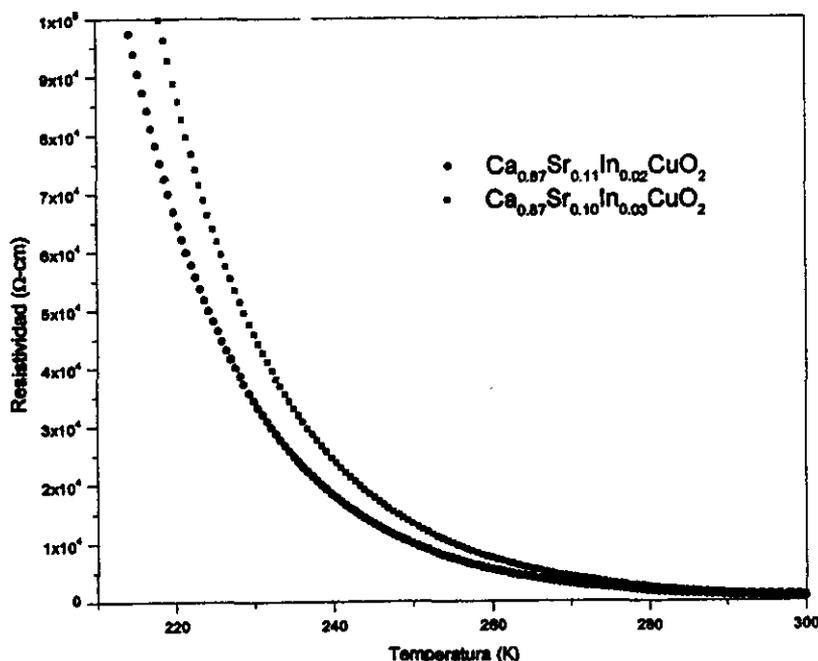


Figura 2 Resistividades para dos composiciones en el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{In}_x\text{CuO}_2$ .

El comportamiento de la resistividades de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  y el abatimiento en esta

propiedad, observada en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , como consecuencia de la inserción de los lantánidos, podría ser explicado si con base en lo expuesto para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , asumimos que los valores pequeños de  $x$  pueden ser traducidos en impurezas. De acuerdo con esta consideración (y los resultados para el caso de indio) el abatimiento de la resistividad puede pensarse como consecuencia de la formación de una banda de impurezas localizada al centro de la brecha de Mott-Hubbard que se forma en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ . Los valores pequeños de  $x$  que producen tan marcado abatimiento de la resistividad, nos hacen pensar en la sensibilidad de este sistema a la presencia de impurezas. El efecto de esta "incipiente" banda de impurezas proporcionaría un mecanismo alternativo de conductividad, compatible quizá con VRH bidimensional para los valores más pequeños de  $x$ . Como se explicó previamente, la validez de la ecuación de Efros-Shklovskii está limitada a sistemas "lejanos" de una transición metal-aislante. Las soluciones sólidas en las que hemos introducido iones lantánidos presentan valores de resistividad, y un comportamiento con la composición y la temperatura, que nos hacen pensar que los mayores valores de  $x$  en los que tales sistemas son estables, son próximos a los de una posible transición metal-aislante. La introducción de nuevos estados al nivel de Fermi (como se adujo antes) tendría como última consecuencia para conseguir este estado, un traslape de bandas en los valores más altos de composición  $x$ .

La incorporación de "electrones magnéticos" en los compuestos de capa infinita, en las composiciones que se han preparado, no tiene el efecto de localizar electrones, como podría esperarse a partir de un incremento en los valores del momento magnético efectivo de la solución sólida. Este efecto de localización, se esperaría que se manifestara como un incremento en la resistividad eléctrica de las muestras. La argumentación que se ha hecho sobre el abatimiento de la resistividad es consecuente con la manifestación de una susceptibilidad de Pauli, que tiende a incrementar con el contenido de los iones lantánidos. Los electrones de los planos  $[\text{CuO}_2]$  son prácticamente "insensibles" al carácter de los electrones que se han incorporado; salvo en el caso, quizá, de Nd, donde, ni la resistencia se abate tanto como en el caso de Gd y Dy ni en su momento magnético se muestra como un ion trivalente libre. Creemos que esta puede ser una manifestación de una tendencia periódica: los electrones  $f$  de Gd y Dy tienen un carácter de mayor localización que el que mostrarían los de Nd. El mismo argumento valdría para el caso de Y, donde no se pudo evaluar el momento de  $\text{Y}^{3+}$  pero en el que tampoco están involucrados electrones  $f$ .

Para valores de  $x$  mayores, la explicación de la resistividad eléctrica requiere de que se tengamos presente, por un lado la gran sensibilidad del material ante "dopaje" y por otro lado el mecanismo aceptado para semiconductores con gran "dopaje" [17]. El incremento en los valores de  $x$  ha de traducirse en un ensanchamiento de la banda de impurezas, asentando con esto otro posible mecanismo de conducción y provocando quizá, un traslape significativo entre bandas (la de impurezas con LHB, probablemente). Una extensión ineludible de lo que aquí se propone, conduciría,

como consecuencia del traslape de bandas, a la aparición de un estado metálico en las muestras. Esta situación, pensamos se presentaría en valores de  $x$  muy próximos a los que aquí se consiguieron.

La característica a que se ha hecho referencia en el párrafo anterior, de sensibilidad al "dopaje", parece ser una particularidad de los cupratos asociados con superconductividad. Esta "sensibilidad", se explica, está asociada con la forma especial de la estructura de bandas en la vecindad del nivel de Fermi. Novikov *et al.* [26] explican que, al igual que las estructuras electrónicas de los cupratos superconductores, donde se observa una marcada bidimensionalidad, una baja densidad de estados y una forma típica de la superficie de Fermi, los cupratos que carecen de átomos de oxígeno en posición apical, muestran lo que se conoce como singularidad de Van Hove [26]. Esta singularidad se manifiesta en la gráfica de densidad de estados electrónicos totales con una marcada cúspide en la vecindad de la energía de Fermi. Se piensa que esta característica hace a los sistemas bidimensionales especialmente sensibles al "dopaje" y que a su vez éste tiene el efecto de desplazar este "pico" en la densidad de estados totales.

El análisis del mecanismo de la conductividad eléctrica en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  parece apuntar hacia un alejamiento del régimen de repulsión coulombiana de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  en la medida en la que  $\text{Ln}^{3+}$  es incorporado. Con el criterio del modelo de VRH, lo que ocurre en los compuestos de fórmula  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  es que cuando los valores de  $x$  son los menores, el exponente que mejor ajusta es  $1/3$ ; con mayor valor en  $x$  se consigue un mejor ajuste con el exponente  $1/4$  (VRH tridimensional). La gráficas de dichos ajustes aparecen en el Apéndice 2 y de ellas puede verse que lo anterior es válido para la introducción de Y, Nd, Gd y Dy. Una situación como la expuesta fue primero reportada en los cupratos superconductores de bismuto y los 214. El mecanismo VRH (2D) ha sido propuesto para los cupratos superconductores en un intervalo de bajas temperaturas (0.1-15 K). En  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , Jayaram *et al.* [35], muestran que al incrementar el valor de  $x$ , conforme la resistividad de incrementa, existe una transición  $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$  en un análisis tipo VRH. En  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $0.02 \leq x \leq 0.10$ ), estudios similares indican que existe cambio en el mecanismo de la conductividad; para un bajo nivel en el contenido de portadores de carga, un mecanismo de repulsión coulombiana rige la conductividad; cuando la concentración de Sr es mayor, un mecanismo VRH (3D), describe mejor el comportamiento de la conductividad [34, 36].

El mecanismo de VRH considera la existencia de estados localizados al nivel de Fermi y el alcance de las dispersiones inelásticas determina la dimensionalidad del mismo [17, 35]. Siendo la conductividad de los cupratos estudiados un proceso que ocurre en el plano basal ( $aa$ ) de la estructura cristalina, debe concluirse que si la introducción de los iones trivalentes no incorpora nuevos elementos de desorden espacial (en los planos de  $\text{CuO}_2$ ), los elementos introducidos sí contribuyen en un desorden en la

energía de los niveles electrónicos involucrados en el proceso de transporte eléctrico; como consecuencia de lo anterior, consideramos factible la existencia de un cambio en el mecanismo del transporte: para los sistemas en los que se han incorporado iones trivalentes, éstos contribuyen con nuevos estados al nivel de Fermi (aún en el nivel de impurezas) y el mecanismo es mejor descrito como un fenómeno tipo VRH tridimensional.

Un detalle adicional sobre los resultados de conductividad eléctrica de nuestros compuestos, con respecto a lo que se observa en los cupratos superconductores mejor conocidos, refiere al hecho de que la resistividad de estado normal (por encima de la temperatura de transición) de los sistemas típicos que muestran portadores tipo *p* ( $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ), parece ser una función lineal de la temperatura en un amplio intervalo de ésta [33]. Esta situación no se da en los sistemas tipo *n*; aquí, la potencia de la temperatura es un número mayor [37]. Para nuestros compuestos, esta linealidad no existe, ni para los de la serie  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , ni para  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , en su lugar parecen definirse de mejor manera de acuerdo con una ecuación de repulsión coulombiana ( $\nu = 1/2$ ), para el primer caso, y un modelo de saltos de intervalo variable para el segundo (VRH).

En cálculos preliminares de estructura electrónica basados en celdas unitarias que intentan reproducir composiciones de  $\text{CaYCu}_2\text{O}_4$  y  $\text{CaNdCu}_2\text{O}_4$  (2 celdas de capa infinita), con el propósito de estudiar el efecto de la introducción de electrones magnéticos en la estructura electrónica de capas infinitas, muestran [38] que con respecto a  $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ , en el diagrama de la densidad total de estados existe un desplazamiento del valor de la energía de Fermi en ambos casos. En particular para  $\text{CaNdCu}_2\text{O}_4$ , existe, muy próxima al nivel de Fermi, una contribución importante de estados provenientes de los orbitales *4f* del neodimio. Aunque los cálculos mencionados predicen un comportamiento metálico tanto para  $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  como para los sistemas con Y y Nd, sí permiten establecer una idea sobre el papel que en los compuestos tipo  $\text{CaCuO}_2$  tienen los iones trivalentes; en ambos casos, los cationes incrementan el valor de la densidad de estados al nivel de Fermi y, en el caso particular de Nd, existe una contribución muy marcada de nuevos estados ligeramente por encima del nivel de Fermi. Estos resultados, pensamos, son congruentes con el mecanismo que aquí se ha propuesto para explicar las conductividades observadas en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ .

### 4.3 DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

El valor del momento magnético de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.11\mu_B$ ) obtenido del ajuste de la medida de susceptibilidad de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$  a partir del valor de la constante de Curie es muy bajo cuando se compara contra el valor que muestra el ion libre ( $1.73\mu_B$ ). Valores igualmente inferiores como el aquí reportado han sido ya referidos en el capítulo precedente. En los sistemas  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8.16}$  y  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  en los que se

ha sustraído también la contribución de Van Vleck en los resultados de la medida magnética, se muestra también una reducción (por un factor de 5) en el momento magnético de  $\text{Cu}^{2+}$  [42]. En propuesta de Allgeier *et al.* [42] el ajuste de los datos debería ser el esperado para un antiferromagneto de Heisenberg (no Curie-Weiss). La susceptibilidad total estaría dada por:

$$\chi(T) = \chi_0 + \chi_{2D}(T),$$

donde  $\chi_{2D}(T) = \frac{N_0 \mu_B^2}{3(S+1)\vartheta} \frac{1}{\vartheta}$  y  $\vartheta/k_B = 190 \text{ K}$

para  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8.16}$  en el valor de la  $T$  para la máxima susceptibilidad. El análisis del momento magnético para  $\text{Cu}^{2+}$  por este tratamiento produce  $0.82 \mu_B$  [42]. La incorporación de átomos de oxígeno e impurezas magnéticas alejan los valores experimentales y calculados para  $\mu_{ef}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

A partir de los estados de oxidación de los iones magnéticos de las tierras raras involucradas se pueden estimar los momentos magnéticos que se observarían en las soluciones sólidas, si la contribución al valor de la constante de Curie proviniera sólo de estos iones. Lo anterior equivale a considerar el efecto magnético en la solución a partir del momento magnético efectivo teórico de los iones en cuestión. Los valores teóricos, con la notación de multiplicidad de espín y momento angular total, son [27]:  $\text{Nd}^{3+} ({}^4\text{I}_{3/2})$ ,  $3.62 \mu_B$ ;  $\text{Gd}^{3+} ({}^8\text{S}_7)$ ,  $7.94 \mu_B$ ;  $\text{Dy}^{3+} ({}^6\text{H}_{15/2})$ ,  $10.65 \mu_B$ . Haciendo uso de las reglas de Hund se puede calcular el valor esperado para el momento de  $\text{Nd}^{2+}$ , sería  $({}^5\text{I}_4)$ ,  $2.68 \mu_B$ . En la gráfica de la Fig. 4.4 se muestra una comparación entre los valores esperados y los que resultan de las mediciones de susceptibilidad magnética de las composiciones preparadas; en ésta puede verse que los valores para los momentos magnéticos de cada una de las composiciones puede ser bien estimado a partir de los momentos magnéticos de los iones trivalentes libres Gd y Dy. Puede también notarse que los valores del momento magnético, en el caso de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ , son regularmente menores que los esperados, tanto si se supone la presencia de  $\text{Nd}^{2+}$  como la de  $\text{Nd}^{3+}$ .

Una posible explicación de los valores que muestran los momentos magnéticos de los iones Gd y Dy, con respecto a los esperados para el estado de iones trivalentes, está asociada con la fuerte correlación antiferromagnética que se observa entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en el plano  $ab$ , esta interacción es tan fuerte, comparada contra la que se observa a través del parámetro  $J_{\perp}$ , que haría que la magnetización observadas en los sistemas de Gd y Dy, esté dominada por la contribución de los iones de las tierras raras. Una explicación similar se ha propuesto para explicar la susceptibilidad magnética de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  y  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  que se obtienen de estudios de dispersión de neutrones [28]. El caso del abatimiento en el valor del momento magnético de las composiciones con Nd tiene dos fuentes probables: la primera considera la existencia de un ordenamiento en el momento de Nd, inducido por la interacción magnética con el plano  $[\text{CuO}_2]$ . El efecto de ésta sería cancelar parcialmente el valor esperado

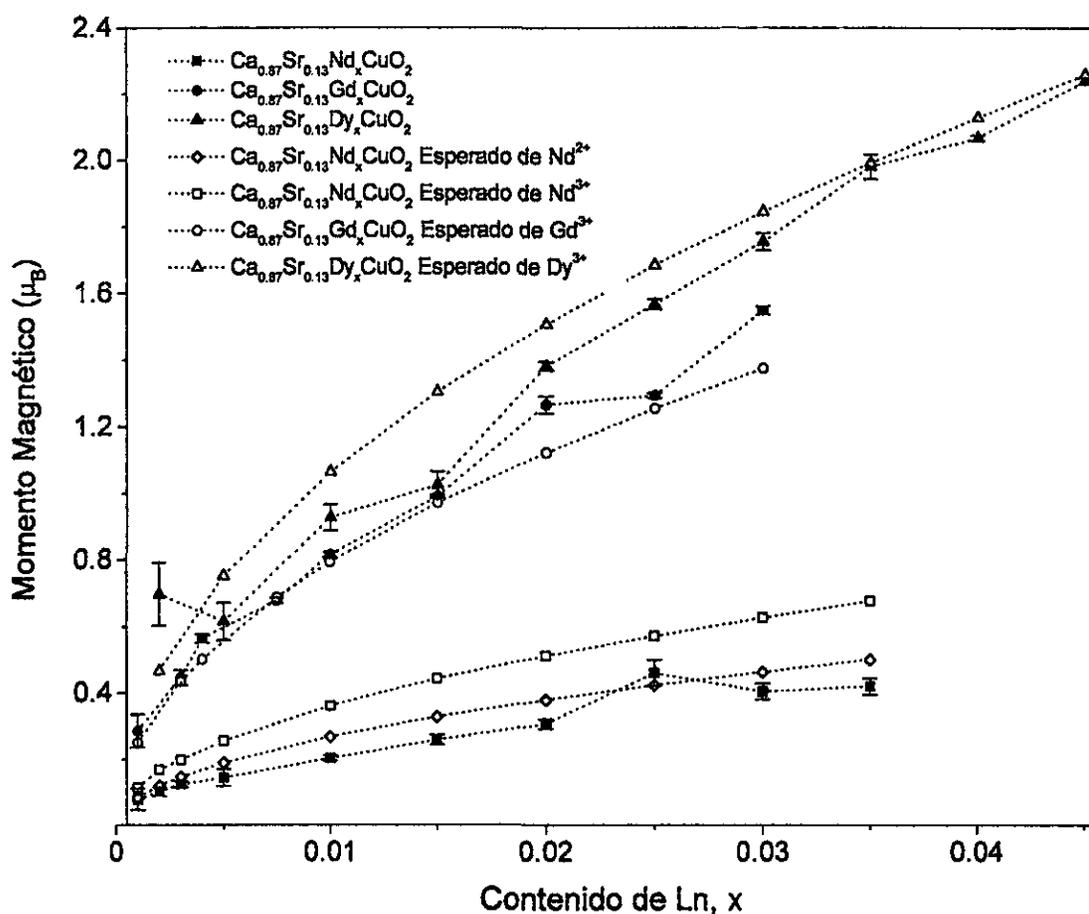


Figura 3 Momento magnético promedio de las soluciones sólidas como función del contenido de la tierra rara. Aquí pueden calcularse los valores esperados, considerando la contribución de  $\text{Ln}^{3+}$  solamente

para el momento de  $\text{Nd}^{3+}$ ; por otro lado, existe posibilidad de que el fenómeno se asocie con un comportamiento que se da en los primeros elementos de la serie de los lantánidos; este comportamiento implica que los orbitales  $f$ , al tener un menor grado de localización —en comparación con el carácter de los orbitales  $f$  de elementos con mayor número atómico en esta serie— sean más propensos a mostrar hibridaciones, porque las funciones de onda son espacialmente más extendidas. En apoyo a esta última consideración está la reducción del momento magnético que se observa para Pr en  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [29]. En este sistema el valor del momento de Pr ( $2.87 \mu_B$ ) es mayor que el esperado para  $\text{Pr}^{4+}$  ( $2.54 \mu_B$ ) y menor que para  $\text{Pr}^{3+}$  ( $3.58 \mu_B$ ). Existen además evidencias espectroscópicas que refieren a la existencia de hibridación en las que están involucrados los orbitales  $f$  del mismo [29].

En  $\text{Nd}_2\text{CuO}_2$  —estructura  $T'$ , como la mostrada en el Fig. 1.3, Matsuda *et al.* [28],

han propuesto que el momento magnético de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $1.3 \mu_B$ ) observado en bajas temperaturas debe asociarse con la existencia de ordenamientos inducidos por el momento de  $\text{Cu}^{2+}$ ; este mismo fenómeno prevalece en  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  donde los momentos de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pr}^{3+}$  son  $0.40$  y  $0.08 \mu_B$  respectivamente. La magnitud del acoplamiento  $\text{Cu}^{2+}\text{-Nd}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}\text{-Pr}^{3+}$  es además competitiva de la que se da en los planos  $[\text{CuO}_2]$  entre  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  [28].

El término de susceptibilidad independiente de la temperatura en la ecuación que hemos propuesto para el análisis de las medidas magnéticas contiene seguramente una mezcla de varias contribuciones; entre éstas las que refieren a la susceptibilidad de electrones libre (susceptibilidad de Pauli) y el término de susceptibilidad de Landau serán probablemente despreciables ya que la mayor parte de las muestras de nuestro estudio tienen son eléctricamente aislantes. Lo anterior no excluye que una parte de  $\chi_o$  sea pensada como una contribución de espín, pero no en el mismo sentido en el que se asigna una susceptibilidad de espín electrónico a un gas degenerado de electrones. Existen planteamientos teóricos para sistemas aislantes, particularmente en el caso de las capas infinitas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{CuO}_2$ , en el que el tratamiento de acuerdo a un modelo de Hubbard de dos bandas permite a Kubo *et al.* [21] tener una explicación para el carácter magnético de este compuesto y la termopotencia que en su trabajo refieren [21]. Para los cupratos superconductores en general "...no hay a la fecha una teoría que describa como cambia la susceptibilidad de un ferromagneto bidimensional cuando se incorporan portadores de carga" [42]. Debe resaltarse, en cambio, que el término de susceptibilidad del core, que varios autores consideran despreciable, tiene para nuestros compuestos un valor que significa entre un 5 y un 50 % del valor de  $\chi_o$ , como puede verse de los valores calculados en las tablas 3.3, 3.5 y 3.7. Este valor, como se explicó antes, depende sólo del número y clase de átomos que forman los compuestos. Si los valores de  $\chi_o$  encontrados en el presente trabajo reproducen los que se reportan para la mayor parte de los cupratos superconductores [37], la omisión de  $\chi^{\text{core}}$  cambiará apreciablemente los cálculos involucrados, por ejemplo en la susceptibilidad de Pauli.

En lo que refiere a la contribución del paramagnetismo de Van Vleck independiente de la temperatura, el valor generalmente aceptado es de  $0.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mole}$  número de unidades  $\text{CuO}_2$  [42, 43, 44], a partir de éste puede verse que significa entre 10-30 % de la  $\chi^+$  en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ ; entre 5-25 % en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$  y entre 5-40 % en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ , aunque como se mencionó antes, no habría una traducción directa aplicable a la estructura cristalina de nuestros compuestos, pero su contribución así calculada sería igualmente importante que  $\chi^{\text{core}}$ . La manera directa de determinar su valor exigiría contar con datos de medidas magnéticas en muestras muestras magnéticamente alineadas (dando por hecho que se conserva la anisotropía magnética), o en monocristales orientados. De existir una contribución de Van Vleck dependiente de la temperatura, ésta no sería apreciable en el intervalo en el que se hicieron nuestros experimentos ya que según Geserich *et al.* [45] los valores de la

## Capítulo 5

### CONCLUSIONES

En las condiciones de síntesis de  $\sim 1$  atmósfera de presión, la solución sólida de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  con estructura tetragonal de capa infinita, presenta un intervalo de estabilidad de  $0.08 \leq x \leq 0.16$ . El comportamiento eléctrico de ésta es el de un semiconductor, con valores de resistividad que incrementan regularmente con el contenido de Sr. Las medidas de magnetización *vs.* temperatura indican un comportamiento del tipo Curie-Weiss con un momento magnético efectivo de  $0.11 \mu_B$  para los átomos de cobre. Los análisis de resistividad eléctrica son indicativos de la existencia de una brecha cuyo origen es la repulsión coulombiana en los electrones de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Bajo las mismas condiciones de presión se prepararon compuestos con la inclusión de los iones trivalentes de Y, Nd, Gd, Dy e In formando sistemas de fórmula general  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $x \sim 0 - 0.04$ ). Los análisis de difracción de rayos-X, refinamientos de Rietveld, transporte eléctrico y medidas magnéticas son consistentes con la suposición de que la sustitución de estos átomos ocurre en la posición  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  de la celda unitaria. Las determinaciones yodométricas muestran que no existe variación en el contenido de oxígeno asociado con la incorporación de iones lantánidos en la fórmula. La evolución de los parámetros estructurales con el valor de  $x$  es consistente con los reportes en los que las muestras fueron preparadas en alta presión y están asociados con una sustitución tipo  $n$ . Por las características del transporte eléctrico se puede inferir que como consecuencia de un mayor número de portadores de carga en los compuestos con iones Ln, la conductividad eléctrica de estos sistemas es mejor descrita por un mecanismo tipo VRH (3D). En las composiciones con menor valor de  $x$ , la mejor descripción de la conductividad corresponde a un mecanismo VRH (2D).

El comportamiento magnético de los compuestos con Nd, Gd y Dy sigue una descripción del tipo Curie-Weiss en la que Gd y Dy tienen el mismo momento magnético efectivo  $\mu_{ef}$  que el asociado con los cationes trivalentes libres. El sistema con bajo contenido de Y exhibe una anomalía magnética en  $T=25$  K, probablemente asociada con un ordenamiento antiferromagnético. El sistema con neodimio muestra una disminución en el momento magnético de Nd que puede pensarse como el resultado de una mayor interacción entre este átomo y los planos vecinos de  $\text{CuO}_2$ ; también, como en sistemas análogos con Nd, es posible la existencia de un ordenamiento compen-

satorio entre el momento de Nd y el resultante de los átomos vecinos de los planos  $\text{CuO}_2$ .

Los análisis de los datos de resistividad eléctrica como función de la temperatura muestran que para muy baja concentración de los sustituyentes ( $x \sim 0.005$ ) existe un abatimiento de la resistividad hasta en tres órdenes de magnitud. Por comparación con los compuestos con In, puede suponerse que los cambios en la conductividad eléctrica no están sólo relacionados con el carácter del sustituyente, sino con una modificación de la densidad de estados en la vecindad del nivel de Fermi. Los valores de la densidad de estados al nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , que resultarían de hacer un tratamiento de gas degenerado de electrones sobre los valores de la susceptibilidad de Pauli no son aplicables a la mayor parte de las muestras preparadas en el presente trabajo. Aunque se observó un abatimiento muy importante en los valores de la resistividad eléctrica con la incorporación de cationes de tierras raras (metalización de los compuestos) nunca se observó la aparición de una transición metal-aislante dependiente de la composición. Tampoco se observó transición superconductora por encima de 2K.

## APÉNDICE 1: PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ASPECTOS DEL REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras se obtuvieron de un equipo de difracción Siemens D5000 con monocromador de grafito y radiación  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 1.5606 \text{ \AA}$ ). Para la simulación de los patrones de difracción se utilizaron los paquetes de cómputo Cerius<sup>2</sup> (v. 3.5) y Carine (v. 3.1), en ambos casos imponiendo condiciones similares a las del equipos usados en los experimentos de difracción.

Las simulaciones de los difractogramas de rayos-X de los polvos para las soluciones sólidas  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  (Ln= Y, Nd, Gd, Dy ) resultan en gráficas muy parecidas a las de  $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$ , con la diferencia en la intensidad de las reflexiones de los planos (111), que son débiles en el sistema  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ , y en la de la reflexión de (110), en la que la intensidad cambia con el tipo de catión.

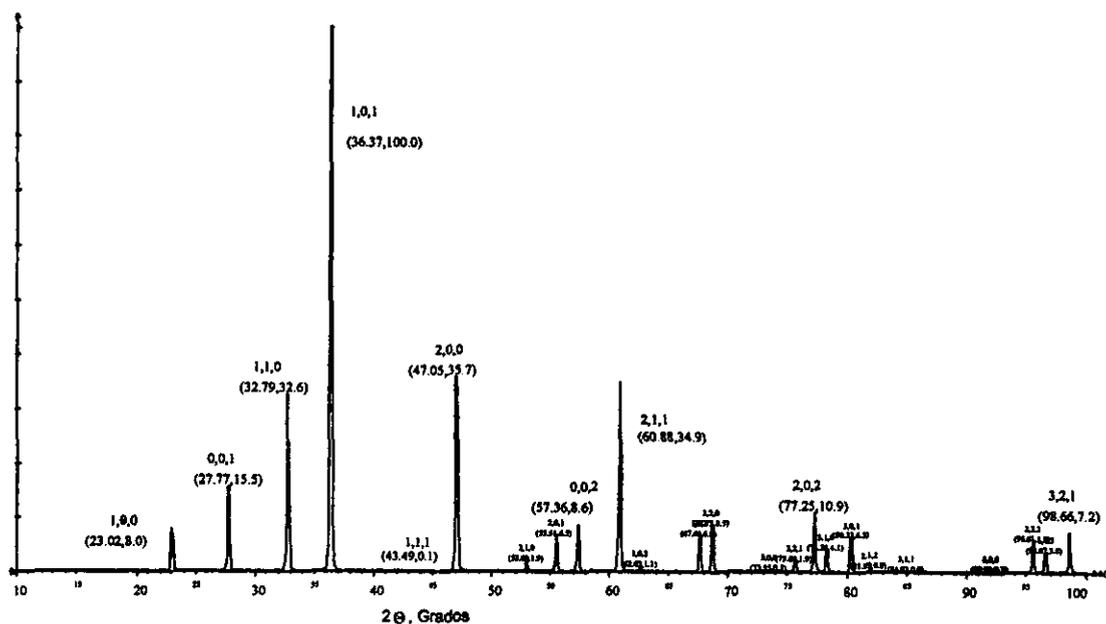


Figura 1 Patrón simulado de difracción rayos-X para el sistema  $\text{CaCuO}_2$ , con rayos-X de la misma  $\lambda$  que la usada en los experimentos

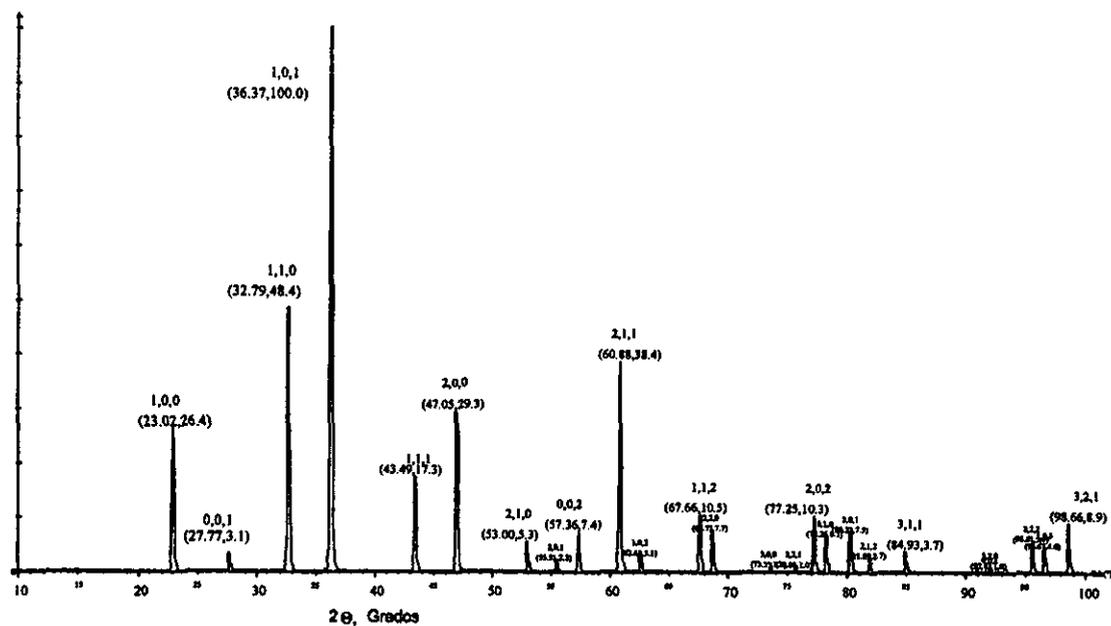


Figura 2 Patrón simulado de la difracción de rayos-X del compuesto  $\text{DyCuO}_2$ .

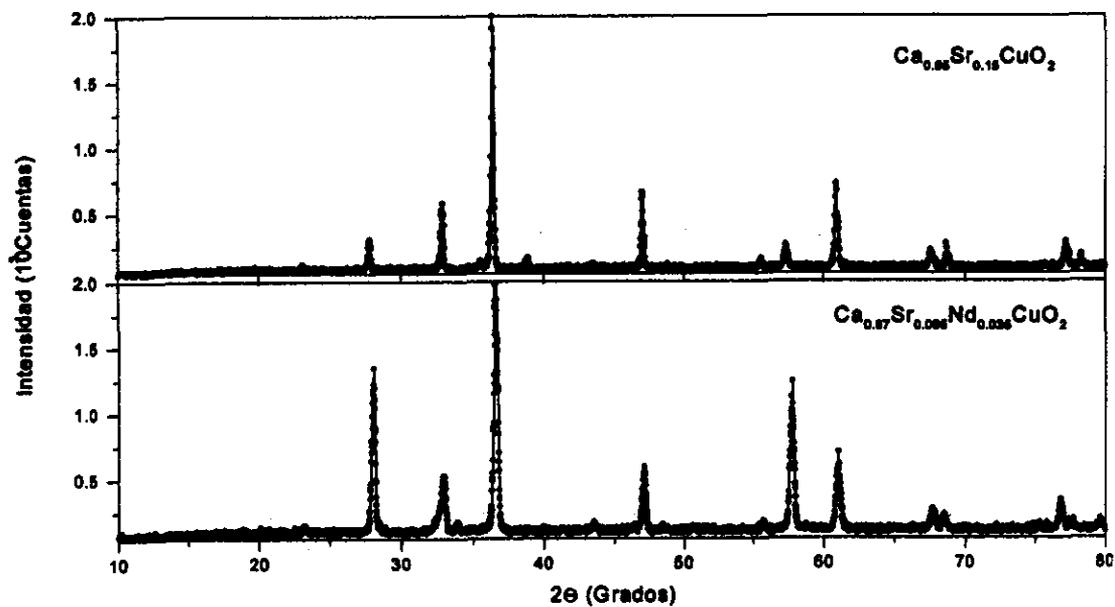


Figura 3 Patrones de difracción de rayos-X de  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.095}\text{Nd}_{0.035}\text{CuO}_2$

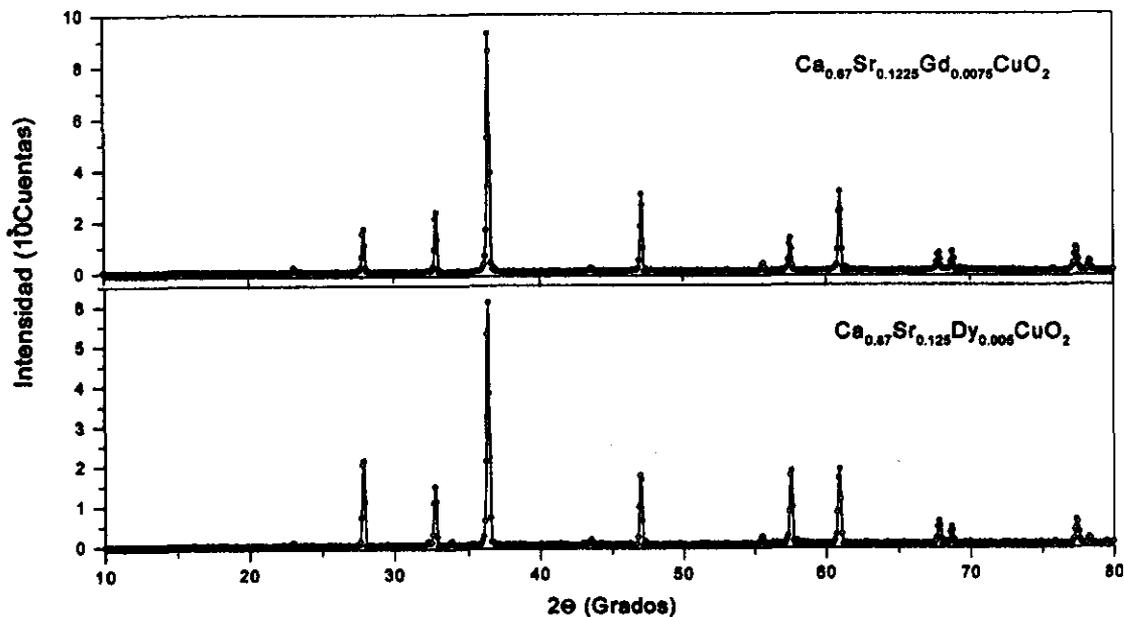


Figura 4 Patrones de difracción de rayos-X de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.1225}\text{Gd}_{0.0075}\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.125}\text{Dy}_{0.005}\text{CuO}_2$

Tabla 6.3 Valores de los parámetros de celda de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ . Los valores de la densidad y el número de átomos por unidad de volumen se han calculado a partir de los resultados cristalográficos

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$N$ (10 <sup>22</sup> átomos/cm <sup>3</sup> )
0.002	3.8639	3.2123	47.9587	4.9167	8.3412
0.005	3.8647	3.2118	47.9715	4.9231	8.3383
0.010	3.8649	3.2086	47.9300	4.9404	8.3455
0.015	3.8648	3.2041	47.8588	4.9611	8.3579
0.020	3.8646	3.2056	47.8762	4.9719	8.3549
0.025	3.8647	3.2016	47.8174	4.9910	8.3652
0.030	3.8642	3.2002	47.7872	5.0072	8.3704
0.035	3.8642	3.1991	47.7690	5.0221	8.3736
0.040	3.8639	3.1995	47.7680	5.0352	8.3738
0.045	3.8637	3.1964	47.7156	5.0538	8.3830

Tabla 6.4 Valores de los parámetros de celda de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ . Se han omitido los valores de la densidad y el número de átomos por unidad de volumen ya que en este caso no se tienen datos de susceptibilidad magnética.

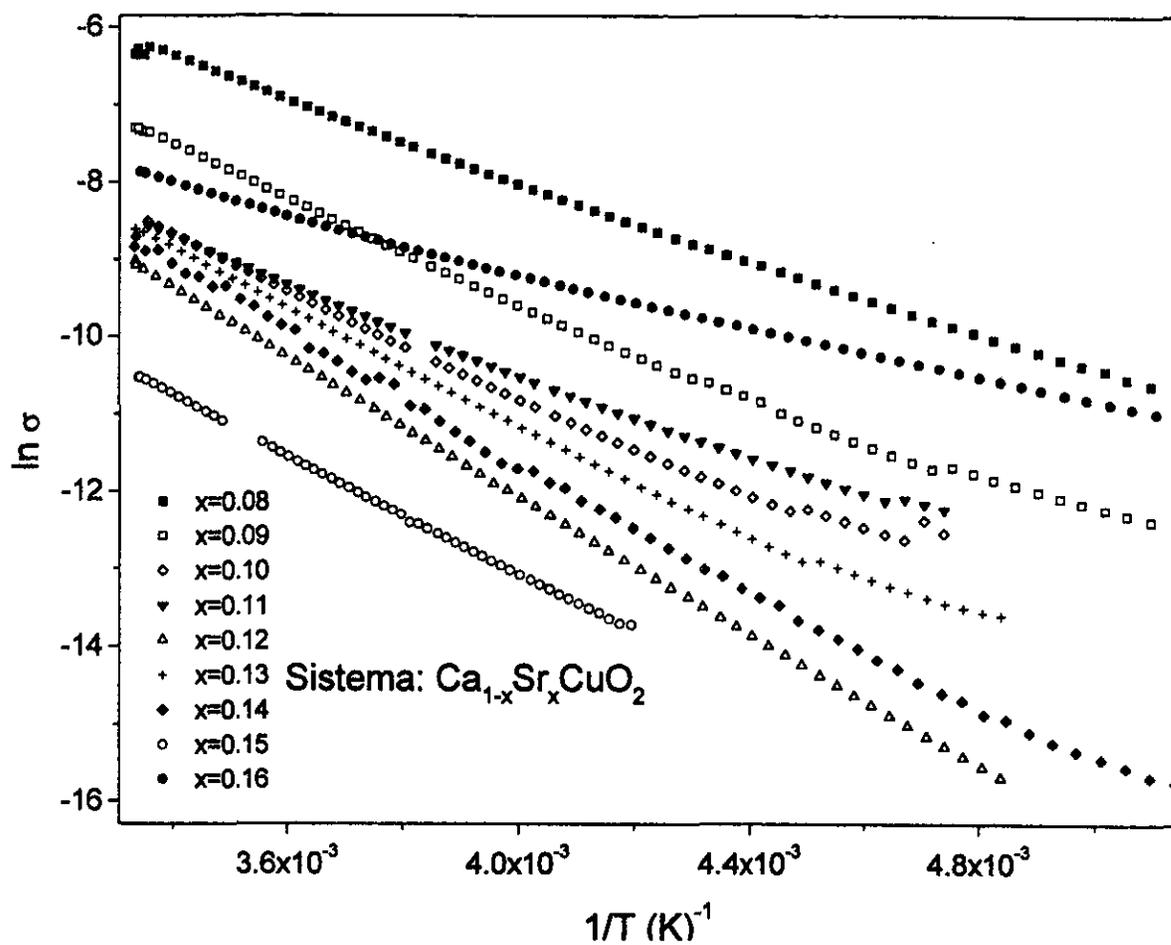
$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
0.00	3.8635	3.2103	47.9241
0.005	3.8636	3.2114	47.9377
0.010	3.8631	3.2105	47.9127
0.015	3.8635	3.2087	47.8945
0.020	3.8634	3.2060	47.8517
0.025	3.8637	3.2055	47.8503
0.030	3.8631	3.2003	47.7591
0.035	3.8629	3.2013	47.7596
0.040	3.8629	3.2021	47.7803
0.045	3.8624	3.2021	47.7696

## APÉNDICE 2: RESULTADOS DE LAS MEDIDAS MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE ELÉCTRICO.

En los resultados que aparecen en este trabajo y en el manejo de los datos de los experimentos realizados, se ha pretendido mantener un tipo de consistencia en las unidades, que en algunos casos puede ser juzgada de cómoda. En el ánimo de poner en orden las magnitudes implicadas en el mismo, diremos que todas los resultados de las mediciones magnéticas se obtuvieron en el llamado sistema cgs-electromagnético que acompaña al equipo utilizado (magnetómetro Quantum Design). De éstas se obtuvieron relaciones por mole de sustancia (peso de la fórmula) y consideramos conveniente —porque fue de mucha ayuda en este trabajo —proporcionar una tabla de equivalencias entre las unidades cgs-electromagnéticas más usadas y sus equivalencias en el Sistema Internacional [1] .

Tabla 7.1 "Dimensionalidad" de las unidades magnéticas que se han utilizado en este trabajo

Cantidad Medida	Símbolo	Unidad del SI	Unidad cgs
Campo magnético	$B_0$	T	$10^4 \text{Oe}$
Inducción magnética	B	T	$10^4 \text{Oe}$
Magnetización por unidad de masa	$\sigma$	$\text{JT}^{-1} \text{Kg}^{-1}$	$1 \text{ erg Oe}^{-1} \text{g}^{-1}$ $1 \text{ emu g}^{-1}$
Magnetización por unidad de volumen	M	$\text{JT}^{-1} \text{m}^{-3}$	$10^{-3} \text{ erg Oe}^{-1} \text{cm}^{-3}$ $10^{-3} \text{ emu cm}^{-1}$
Susceptibilidad magnética por unidad de masa	$\chi$	$\text{JT}^{-2} \text{Kg}^{-1}$	$10^{-6} \text{ erg Oe}^{-2} \text{g}^{-1}$ $10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$
Susceptibilidad magnética por unidad de volumen	$\kappa$	$\text{JT}^{-2} \text{m}^{-3}$	$10^{-7} \text{ erg Oe}^{-2} \text{cm}^{-3}$ $10^{-7} \text{ emu cm}^{-3}$
Polarización magnética	J	T	$10^4 \text{G}$

Figura 1  $\ln(\text{conductividad})$  vs.  $T^{-1}$  para  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ .

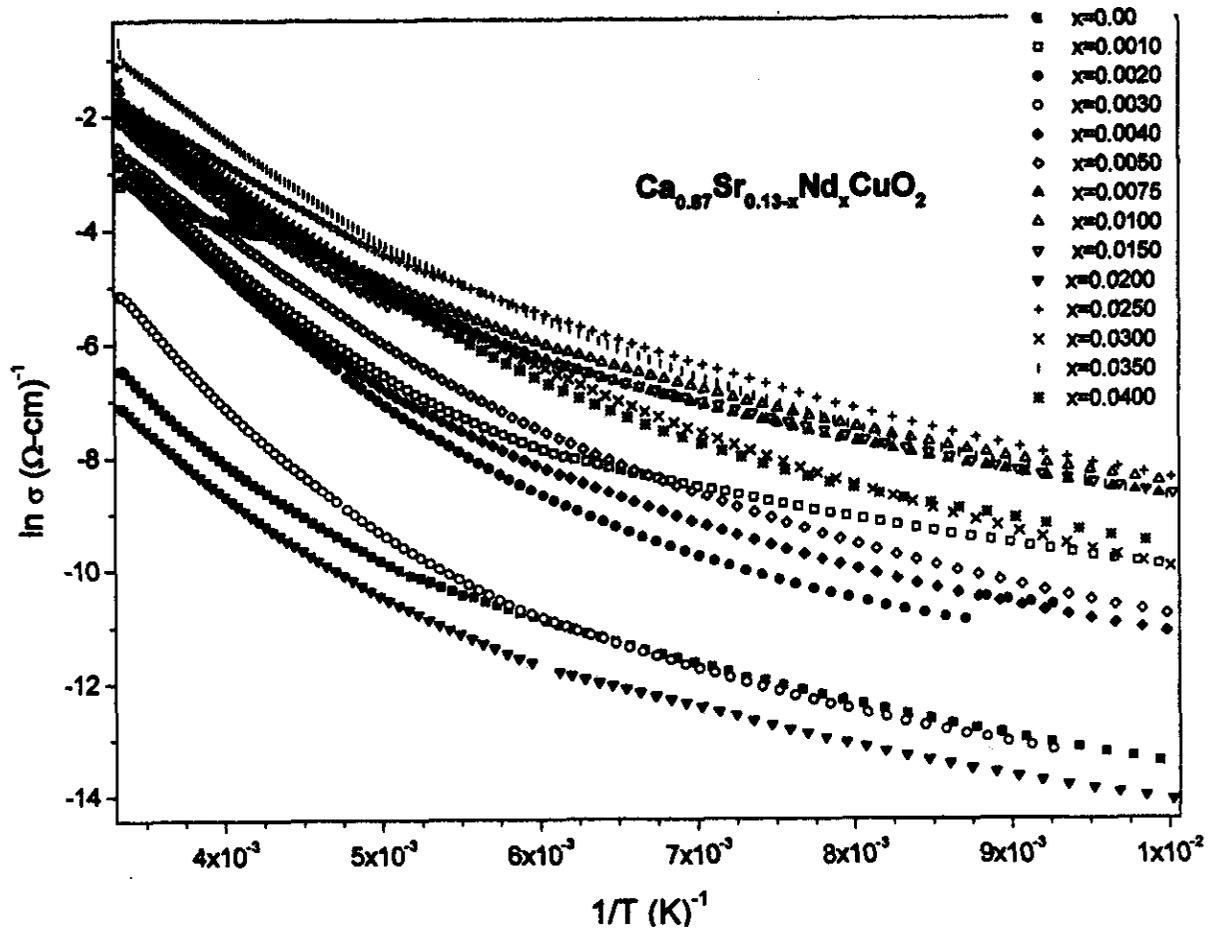


Figura 2 Ln(conductividad) vs.  $T^{-1}$  en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ .

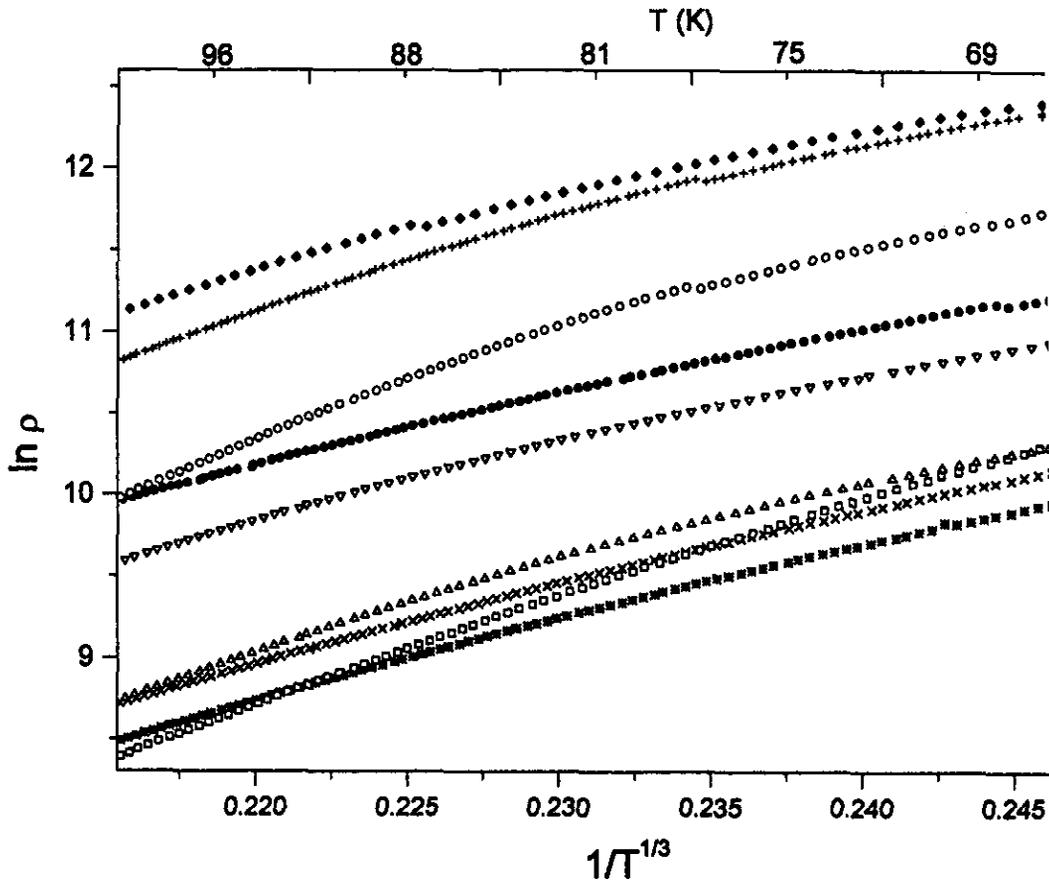


Figura 3  $\ln(\text{resistividad})$  vs.  $T^{-1/3}$  en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ .

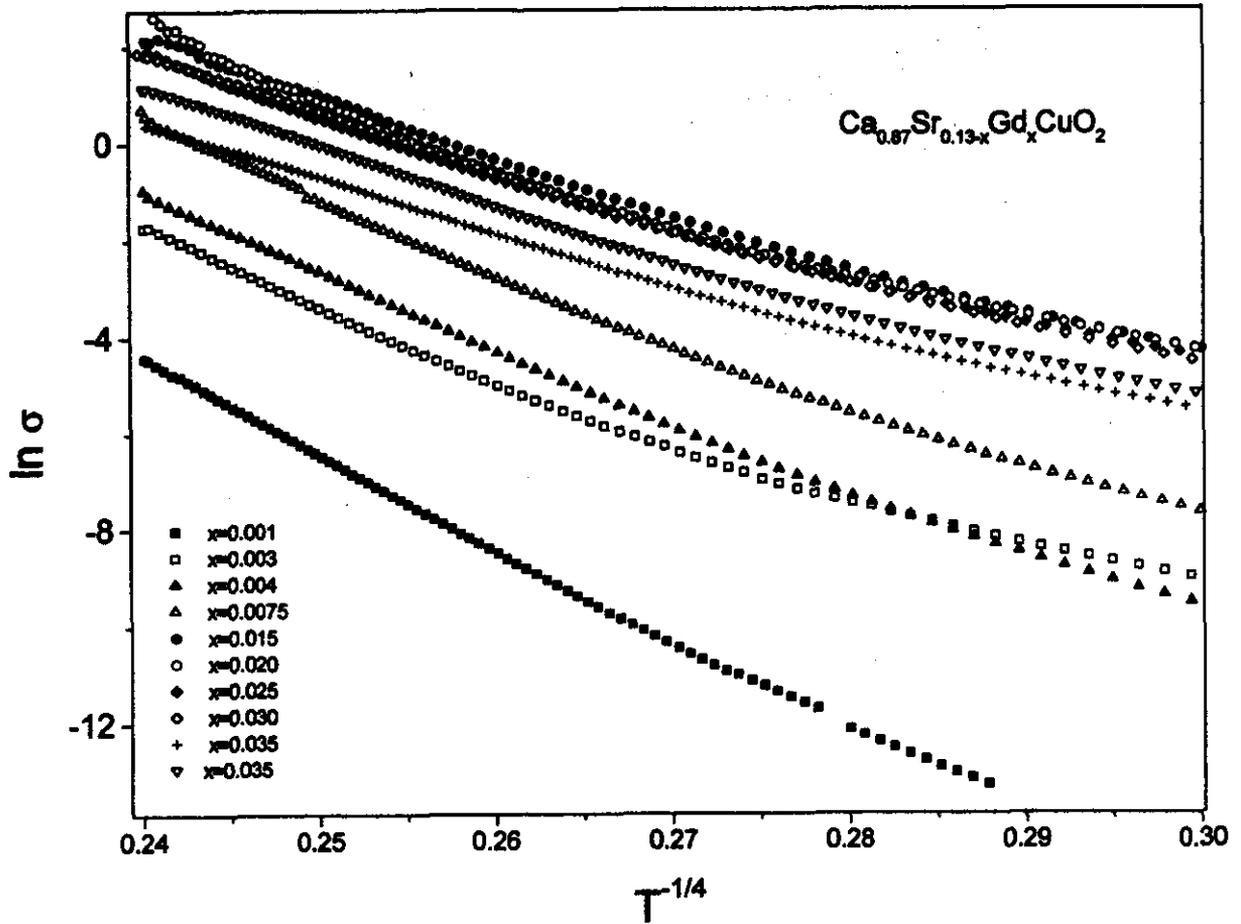


Figura 6  $\ln(\text{conductividad})$  vs.  $T^{-1/4}$  para  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Gd}_x\text{CuO}_2$ .

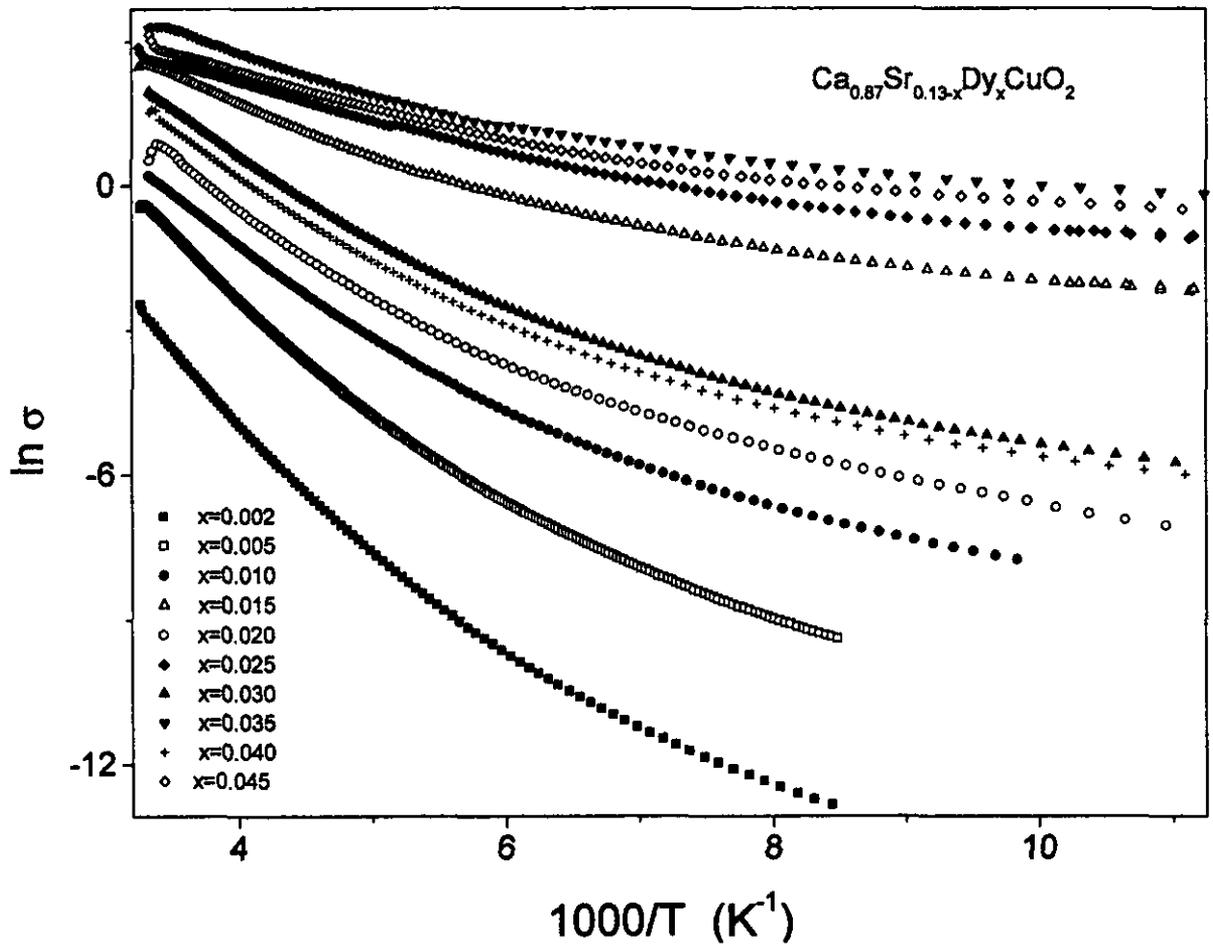


Figura 7 Análisis tipo Arrhenius para el sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$ .

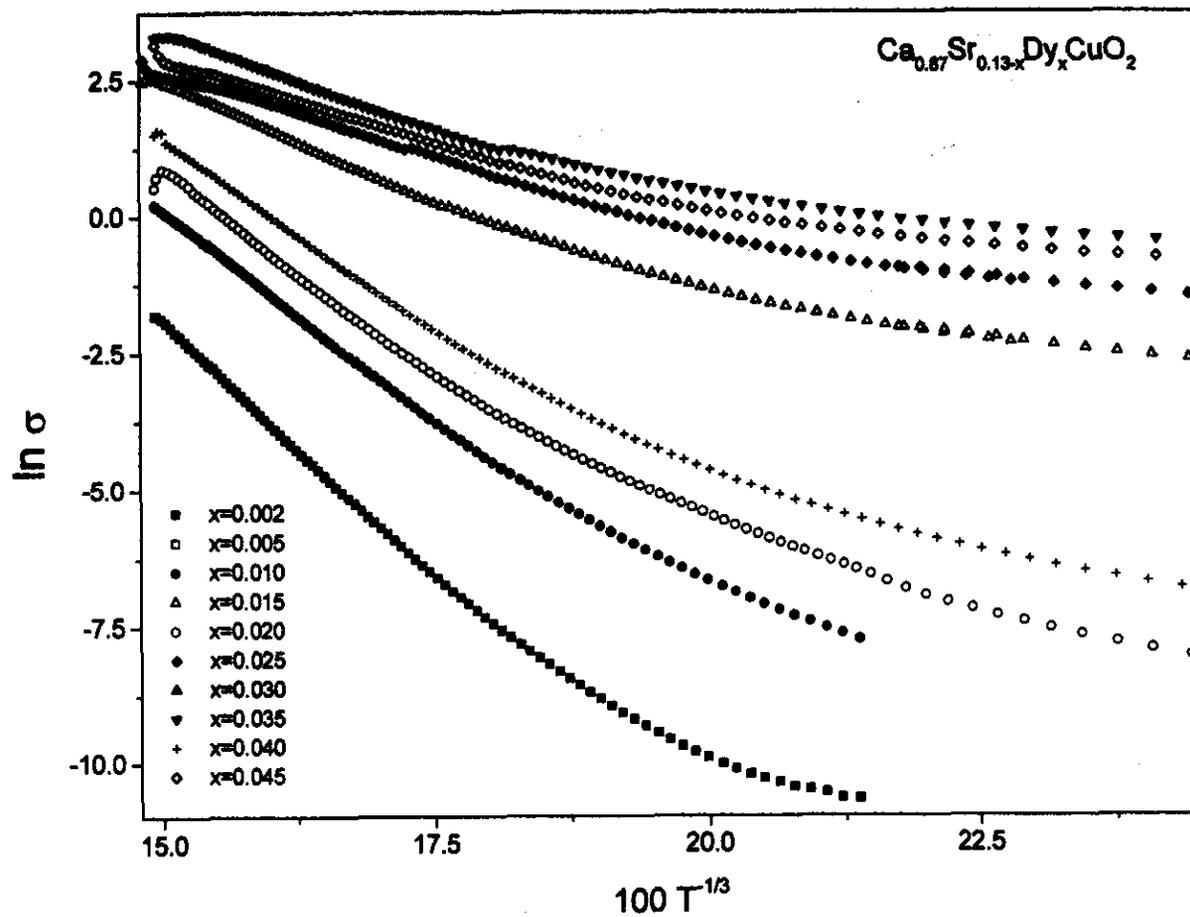


Figura 8  $\ln(\text{conductividad})$  vs.  $T^{-1/3}$  del sistema  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Dy}_x\text{CuO}_2$

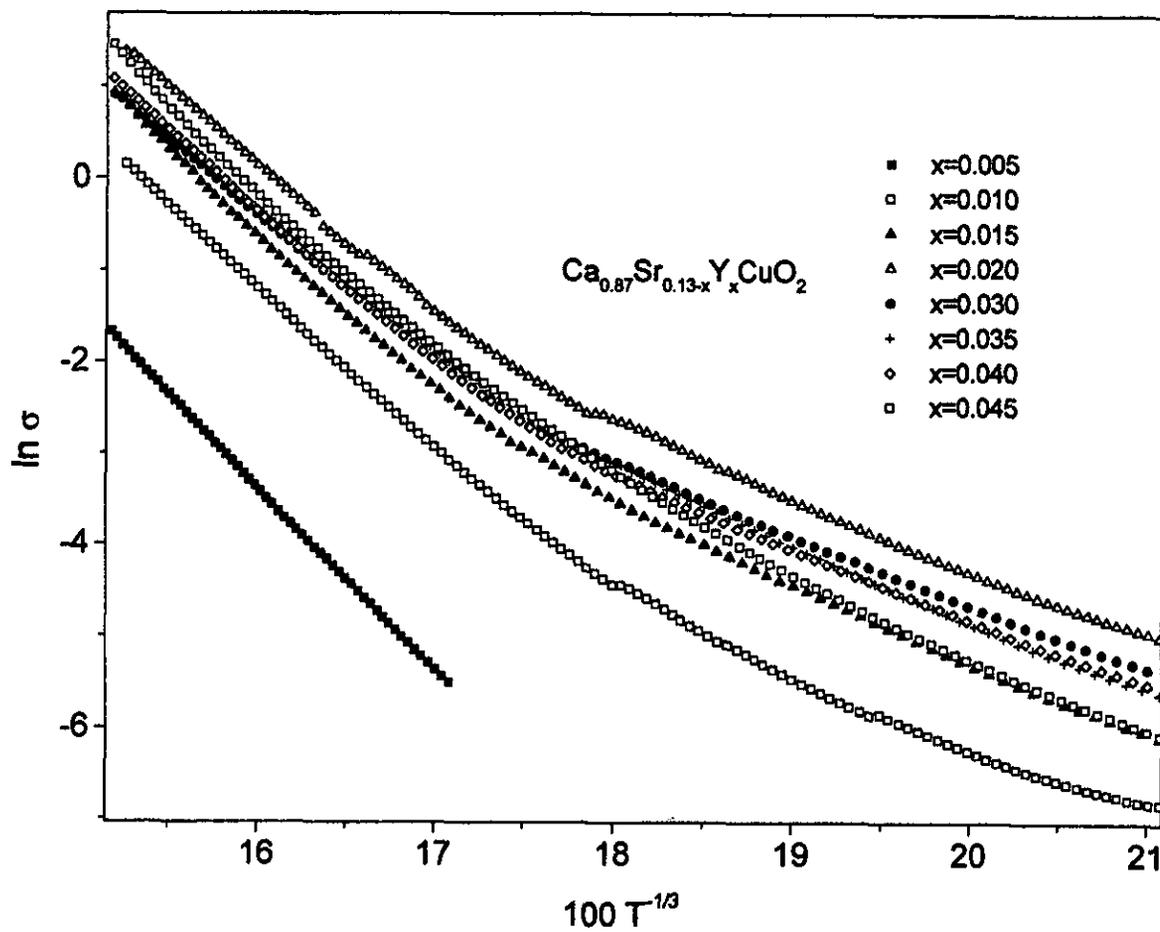


Figura 11  $\ln(\text{conductividad})$  vs.  $T^{-1/3}$  de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ .

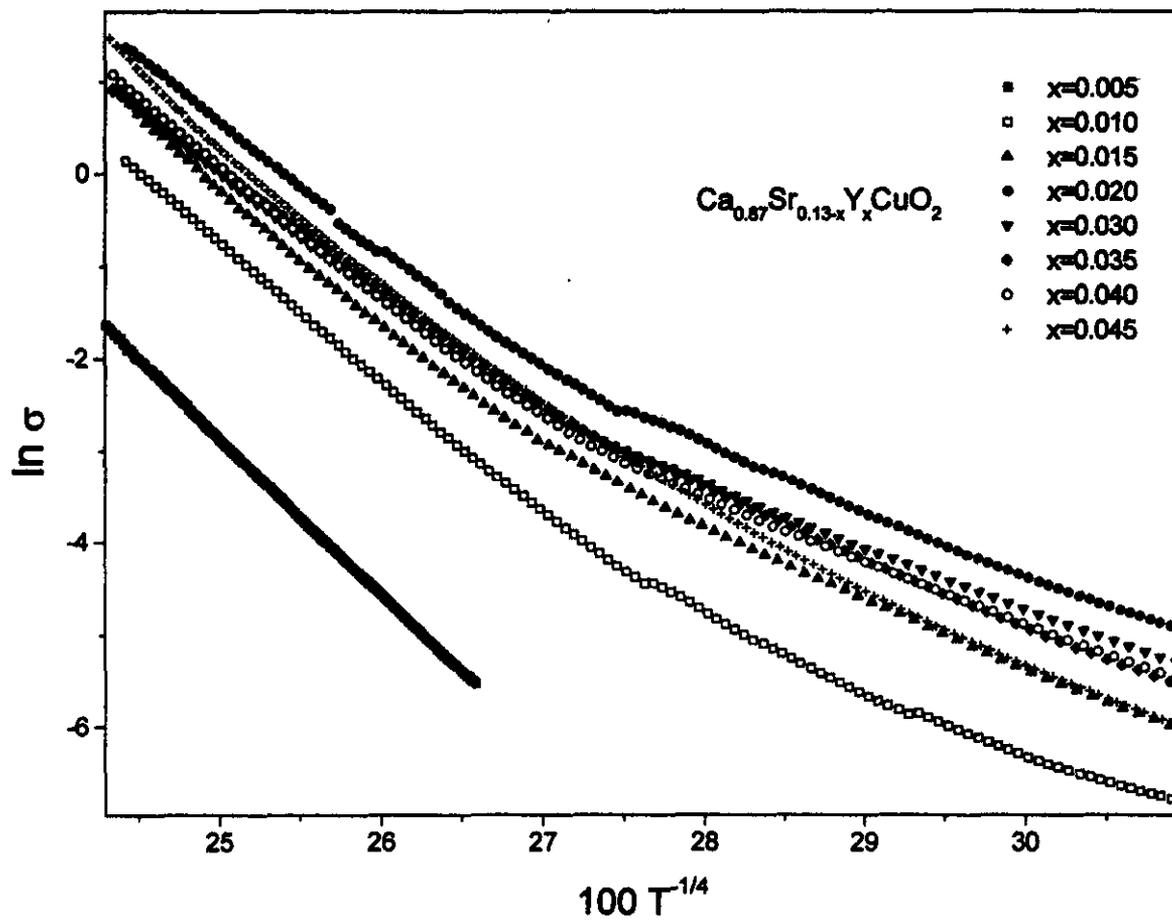


Figura 12 Ln de conductividad vs.  $T^{-1/4}$  en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ .

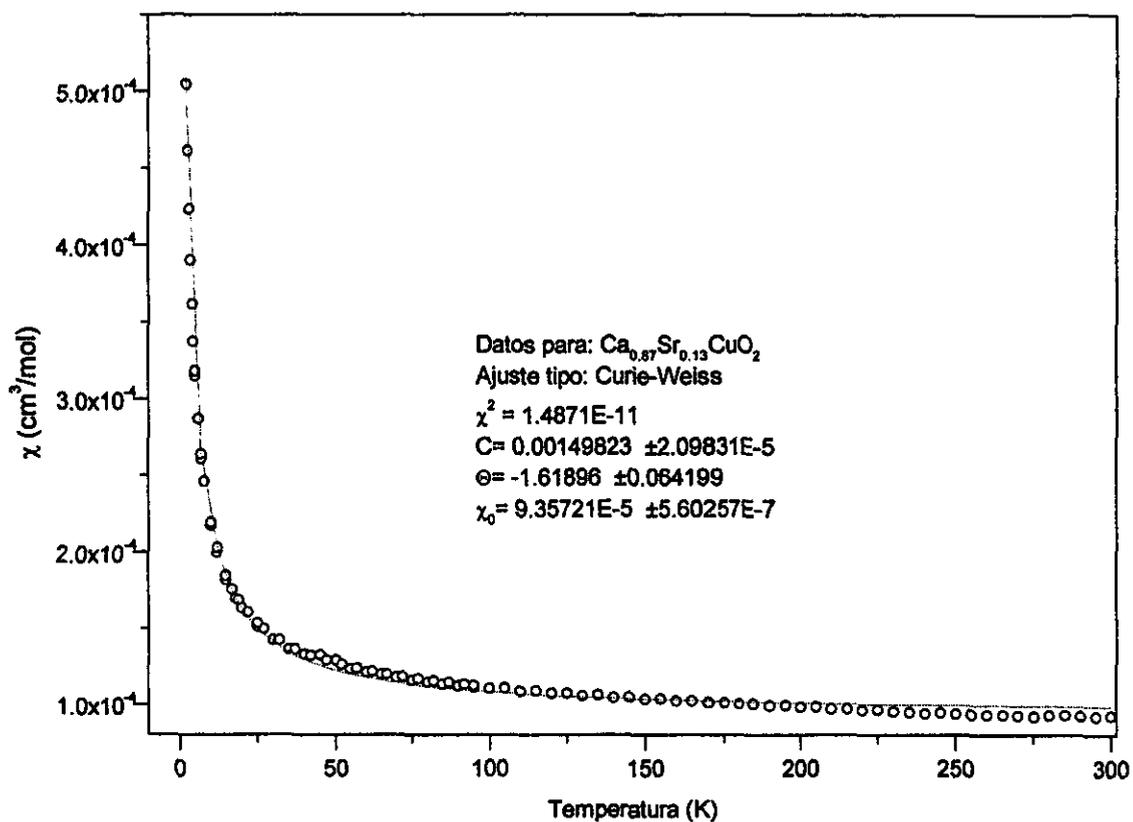


Figura 13 Susceptibilidad magnética de  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CuO}_2$ . Los datos en la gráfica corresponden a los obtenidos del ajuste de la ecuación de tres parámetros:  $C$ ,  $\Theta$  y  $\chi_0$

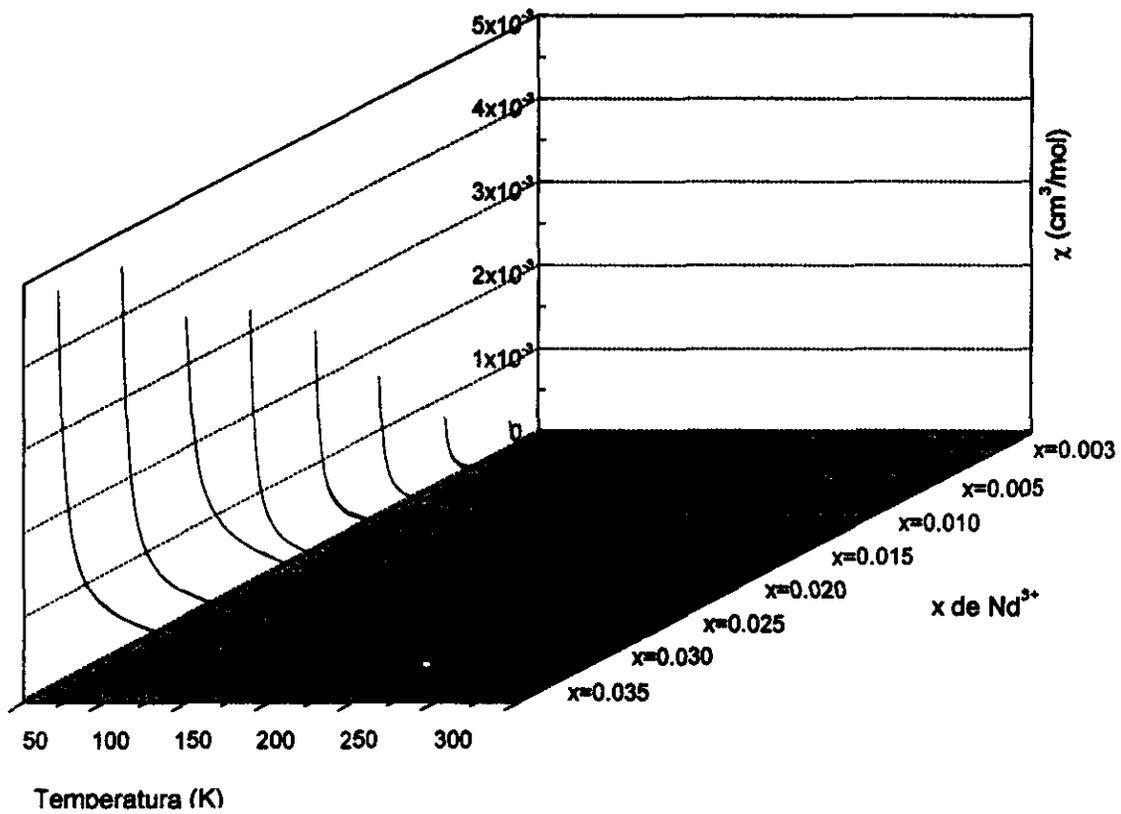


Figura 14 Resultados de la susceptibilidad magnética en  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Los valores mostrados corresponden a la diferencia entre la medida directa de la muestra y el valor correspondiente en  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$

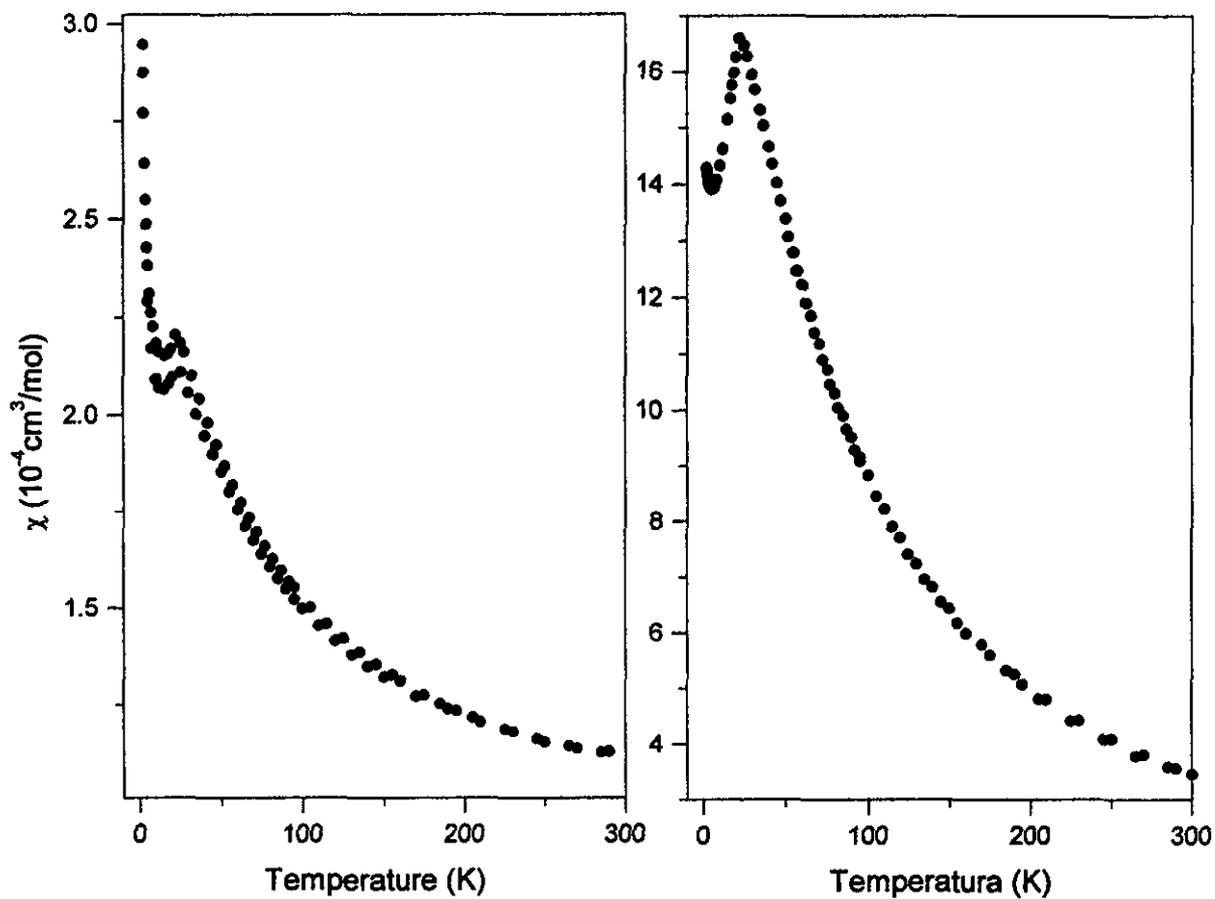


Figura 17 Gráfica de la susceptibilidad Magnética molar de los compuestos  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.10}\text{Y}_{0.03}\text{CuO}_2$  y  $\text{Ca}_{0.87}\text{Sr}_{0.095}\text{Y}_{0.035}\text{CuO}_2$

**7.1 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA**

1. J. Crangle and M. Gibbs, *Physics World*, Nov.1994, 31 (1994).