
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN

Pnma-R₂BaMO₅

TESIS DOCTORAL



**FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO
DE FISICA**

Gerardo F. Goya

La Plata, 1995

TESIS

realizada en el

Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas
del
Departamento de Física

Presentada en la

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

para obtener el título de

DOCTOR EN FISICA

por

Gerardo Fabián Goya

Tema: Interacciones Magnéticas en $Pnma-R_2BaMO_5$

Director: Dr. R.C. Mercader

Expuesta el 21 de Julio de 1995, ante el jurado constituido por

Dr. E.J. Baran
Dr. A.G. Bibiloni
Dr. H. Fanchiotti
Dr. A.F. Pasquevich
Dr. M.C.G. Passeggi

*A Zulema, por su incansable horizonte,
por su ejemplo permanente.*

*Al Coco, por transitar conmigo
los Mundos Reales.*

" Una vez un amigo me pedía que le explicara un raro misterio de la aritmética. Y el misterio era, según él, que cuando un argentino está afuera vale por diez y en la Argentina con diez argentinos usted no hace uno. Y yo le contesté que quizá la diferencia consistía en que cuando un argentino está afuera no tiene nada más que luchar contra los problemas naturales de su disciplina, por ejemplo, pero no tiene que luchar con el resto de los argentinos, eso que hace que su rendimiento sea muy bajo porque simplemente se está defendiendo todos los días y se desgasta enormemente. "

"...en el terreno de la ciencia y la cultura, las mayores dificultades provienen de lo que he llamado la conspiración de los mediocres. La mediocracia probablemente haya sido, y es, una enfermedad más grave, en la Argentina, que la aristocracia, la oligocracia, la plutocracia... Yo le tengo más miedo a los mediocres, primero porque son más, segundo porque viven más y, además, se disimulan más. Uno cree que no están, pero sí, siempre están..."

Jorge A. Sábato

"En este ispa, en cuanto asomás un poco el bocho por encima de la línea de flotación te entran a tirar pelotazos de todos lados, como al negro del Parque Japonés. "

Enrique Santos Discépolo

*A tu memoria, Parva, por tu obstinación
para abrir caminos en la espesura.*

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Algo de historia	2
1.2. R_2BaMO_3 y óxidos relacionados.	2
1.3. Planteo del problema.	7

2. LOS MODELOS MAGNÉTICOS

2.1. Sistemas magnéticos de baja dimensionalidad.	10
2.2. Orden de corto alcance (OCA).	11
2.3. Aproximación de campo medio.	13
2.3.A. Orden magnético espontáneo	13
2.3.B. La teoría de campo medio de Weiss.	15
2.3.C. Validez de la aproximación de Weiss	17
2.3.D. Aproximación de pares	18
2.4. Desarrollos en Serie de Alta Temperatura (DSAT)	20
2.5. Conclusiones	22

3. MAGNETISMO DE LA RED DE Cu: Y_2BaCuO_5

3.1. Introducción.	24
3.2. Preparación de muestras.	25
3.3. Técnicas experimentales.	25
3.4. Resultados.	26
3.4.A. Región paramagnética.	26
3.4.B. Bajas temperaturas.	29
3.5. Los Modelos.	32
3.5.A. Aproximación de pares.	32
3.5.B. Desarrollos en Serie de Alta Temperatura (DSAT).	34
3.5.C. Metamagnetismo en Y_2BaCuO_5	38
3.6. Conclusiones.	39

4. MAGNETISMO DE LA RED R: R_2BaZnO_5 (R= Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)

4.1. Introducción	42
4.2. Preparación de muestras	42
4.3. Resultados	43
4.3.A. R = Gd	43
4.3.B. R = Dy , Ho	45

4.3.C. R = Eu , Sm	47
4.4. Los Modelos	50
4.5. Conclusiones	53
5. INTERACCIÓN MAGNÉTICA R-Cu: R ₂ BaCuO ₃ (R=Gd, Sm)	
5.1. Introducción.	56
5.2. Preparación de muestras.	58
5.3. Técnicas experimentales.	59
5.4. Resultados.	59
5.4.A. (Y _{1-x} Gd _x) ₂ BaCuO ₃	59
5.4.A.I. Susceptibilidad	59
5.4.A.II. Resonancia Paramagnética Electrónica	63
5.4.A.III. Calor Específico	69
5.4.B. (Y _{1-x} Sm _x) ₂ BaCuO ₃	70
5.4.B.I. Susceptibilidad	70
5.4.B.II. Resonancia Paramagnética Electrónica	72
5.5. Los Modelos.	74
5.6. Conclusiones.	77
CONCLUSIONES GENERALES.	79
REFERENCIAS	83
ABREVIATURAS	89
APÉNDICES	
A. Preparación de muestras	91
A1. Reacción Sólida.	92
A2. Reacción por vía húmeda.	93
B. Detalles experimentales	94
B1. El Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID).	94
B2. El espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	95

AGRADECIMIENTOS

Si el lector se queja de las molestias y del esfuerzo que le ocasionaré con la resolución de este problema, no tiene más que intentar resolverlo él mismo de modo más simple.

I. Kant, "Prolegómenos"

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Algo de historia.

Los primeros modelos y teorías del magnetismo en materia condensada pueden rastrearse al menos hasta la última década del Siglo XIX, previamente al descubrimiento de la constitución atómica de la materia y de la mecánica cuántica. Desde entonces, el desarrollo de numerosos modelos de la estructura de la materia y del estado sólido ha provisto una base firme sobre la cual modelizar los mecanismos que determinan el comportamiento magnético de un compuesto. En el camino, estos desarrollos teóricos han debido lidiar con algunos de los problemas fundamentales del magnetismo (verbigracia: la correlación en el movimiento de dos electrones, teorías del spin electrónico, modelos de campos cristalinos, etc.), asociados a la complejidad adicional inherente al estado sólido: se trata de un problema de muchos cuerpos. Si bien quedan aún problemas fundamentales sin resolver, se han logrado notables éxitos en describir (y hasta predecir) estructuras y propiedades observadas en el laboratorio. A modo de ejemplo puede mencionarse el estudio de sistemas n-dimensionales con $n=1$ y 2 que, habiendo comenzado como meras aproximaciones simplificadoras, son en la actualidad una herramienta indispensable para explicar el comportamiento de compuestos magnéticamente mono- y bi-dimensionales.

En particular, la teoría del magnetismo en sistemas localizados (vale decir, sistemas donde los momentos magnéticos están fijos en puntos determinados del sólido) provee numerosos modelos y estrategias para investigar los ordenamientos e interacciones en no-metales, desde modelos sencillos de campo medio hasta teorías más sofisticadas como el modelo de Heisenberg. Una gran cantidad de óxidos mixtos, de tipo A_xO , o $A_xB_mO_n$, responden a dicho esquema de magnetismo localizado con gran exactitud, y por eso son los ejemplos más notables de estas teorías.

Los óxidos ternarios objeto de esta tesis son de estequiometría R_2BaMO_5 , donde R es Y o alguna tierra rara y M es metal de transición 3d, y responden también a la clasificación de sistemas localizados. Por tanto, debe entenderse en lo que sigue que estaremos considerando sistemas de *spines efectivos* en sitios fijos de una red cristalina, si bien en algunos casos se introducirán consideraciones respecto de las *configuraciones electrónicas* que dan origen a estos *spines efectivos*.

1.2. R_2BaMO_5 y óxidos relacionados.

La síntesis y estudio sistemático de los óxidos cerámicos de estequiometría R_2BaMO_5 , donde R es Y o alguna tierra rara y M es metal de transición 3d, se remonta a comienzos de la década del '80, y se debió al trabajo de C. Michel y B. Raveau [MIC81, MIC82A, MIC83]. Más recientemente, los trabajos de Schiffler y Müller-Buschbaum [SCH86, SCH87, SON90] y, de modo independiente, de Sáez-Puche y colaboradores [SAE94] han contribuido con mayor detalle al estudio

de algunas de las características estructurales y magnéticas de una gran cantidad de estos compuestos.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Co			C	C	C	C	C	A/C	A/C	A	A/C	A/C	A/C	A	A
Ni			C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A/C	A/C	A
Cu	B			B	A	A	A		A	A	A	A	A	A	A
Zn					A	A	A		A	A	A	A	A		
Pd	B		B	B	B	B	B	B							
Pt				B	B	B	B								

A : Estructura tipo Sm_2BaCuO_5 ; Grupo espacial *Pnma*.

B : Estructura tipo Nd_2BaPtO_5 ; Grupo espacial $P_4/m3m$.

C : Estructura tipo Nd_2BaNiO_5 ; Grupo espacial *Immm*.

Tabla 1 Tipos de estructuras para los óxidos R_2BaMO_5 .

Los compuestos de esta familia sintetizados a la fecha cristalizan en tres tipos diferentes de estructuras. Por razones de costumbre impuesta en la literatura, cada estructura se suele identificar con la fórmula de alguno de los compuestos con dicho grupo espacial. Así, por ejemplo, los sistemas que cristalizan en el grupo espacial *Immm*, son frecuentemente llamados 'del tipo Nd_2BaNiO_5 '.

La serie de óxidos R_2BaMO_5 , sintetizados abarca prácticamente todos los iones R^{+3} , y varios M^{+2} de la serie de tierras raras y metales de transición 3d. Se han identificado y caracterizado los diferentes grupos espaciales en los que cristaliza cada miembro de la serie R_2BaMO_5 , que depende de la identidad de los iones R y M intervinientes. La sistemática de estas preparaciones se muestra en la tabla 1, extraída de la ref [SAE94] y actualizada. En esta tabla se ve que, para algunos de los iones (por ej. R=Dy y M=Co) el compuesto dado presenta polimorfismo [SAL91, SAL92, HER93], es decir la posibilidad de cristalizar en dos estructuras diferentes. La transición de una de las estructuras a otra se produce generalmente bajo condiciones de temperatura y composición atmosférica restringidas [SAL92, HER93]. Cada estructura cristalina posee arreglos y coordinaciones diferentes de sus iones R y M, lo que produce diferentes comportamientos magnéticos.

La estructura de grupo espacial *Pnma*, también llamada "de tipo Sm_2BaCuO_5 ," (figura 1),

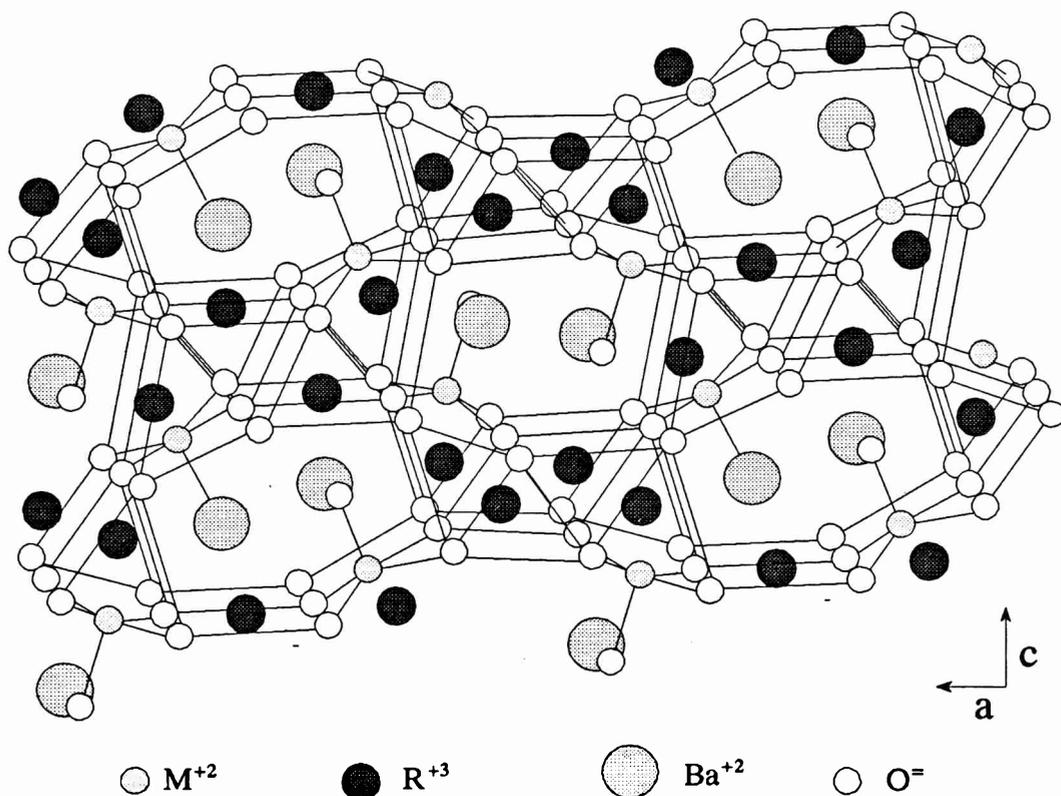


Figura 1
Esquema de la estructura cristalina para $Pnma-R_2BaMO_3$

puede describirse a través de las pirámides de coordinación del Cu^{+2} (CuO_5) de base cuadrada y distorsionadas, que están unidas por capas de prismas RO_7 [MIC82A, B] paralelas al plano ab .

Estas estructuras se muestran en la figura 2 y 3 respectivamente. Los prismas RO_7 están agrupados de a pares, compartiendo tres oxígenos que forman una cara común, generando unidades de estequiometría R_2O_{11} . Por otro lado, los iones Ba^{+2} están coordinados con once oxígenos, formando poliedros irregulares y relativamente aislados del resto. Puede observarse en la tabla 1 que esta estructura es predominante en los compuestos con $M=Cu$ y Zn .

En la figura 5 se muestra la estructura

denominada del tipo Nd_2BaPtO_3 , perteneciente al grupo espacial P_4/mbm [SAL93, STA90, WON89]. Este grupo espacial se encuentra asociado fundamentalmente a los iones Pt y Pd . Debido

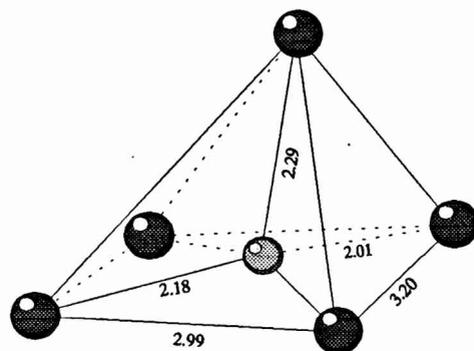


Figura 2
Poliedro de coordinación para el ion Cu^{+2} en $Pnma-R_2BaMO_3$ ($M=Cu^{+2}$).

a inestabilidad del sistema frente a sus óxidos de partida, la síntesis de estos compuestos resulta la más difícil y por eso son los menos conocidos hasta ahora. Su estructura puede describirse como formada por iones M^{+2} con coordinación cuadrada-plana, separados entre sí, y conectados a través de poliedros de coordinación RO_6 .

Por último, los sistemas de tipo Nd_2BaNiO_5 , de grupo espacial $Immm$, han sido intensamente estudiados a partir del descubrimiento de sus características unidimensionales tanto en la estructura cristalina como magnética [ALO90, CHE89]. La estructura está representada por cadenas de octaedros NiO_6 , unidos por un vértice y paralelas al eje cristalográfico a , lo que genera el carácter 1-D (figura 4). Corriendo en esta misma dirección se intercalan, entre las cadenas de NiO_6 , prismas de coordinación RO_7 y BaO_{10} .

Son estos prismas, cuando R es no magnético, los responsables del aislamiento de las cadenas magnéticas NiO_6 y por ende del comportamiento monodimensional del sistema.

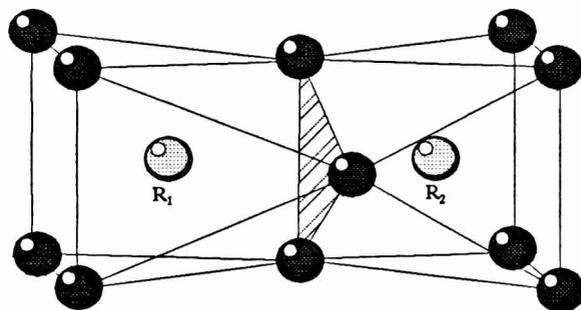


Figura 3
Poliedro de coordinación para las dos posiciones inequivalentes de los iones R^{+3} en $Pnma-R_2BaMO_5$.

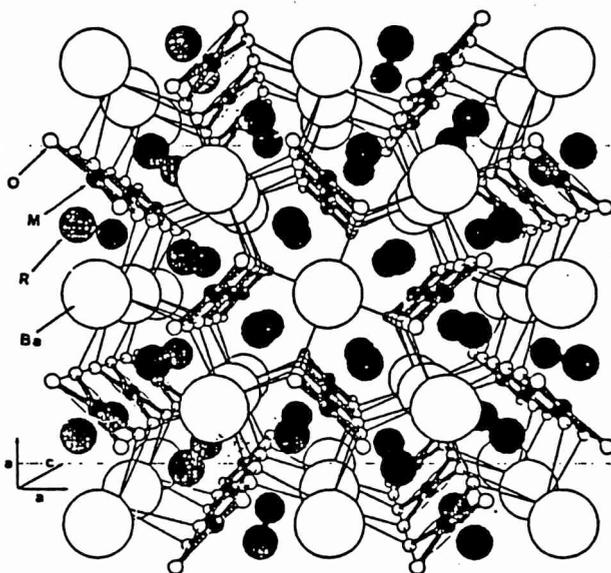


Figura 4
Esquema de la estructura cristalina para $P4/mbm-R_2BaMO_5$.

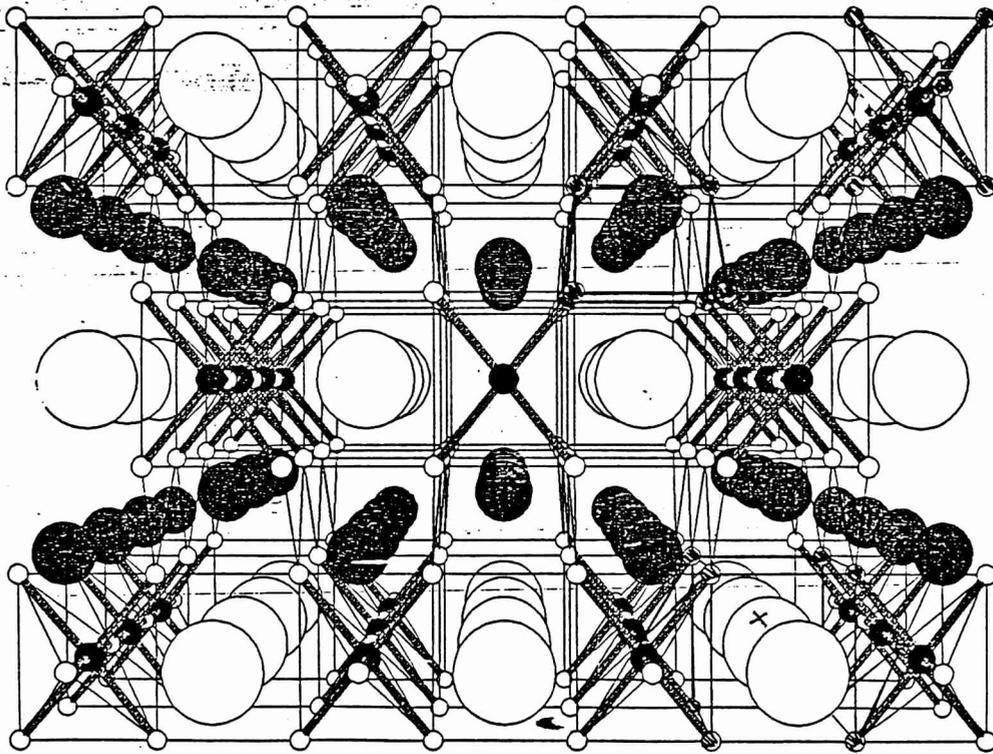


Figura 5
Esquema de la estructura cristalina para Immm-R₂BaMO₃

El estudio de las diferentes fases del sistema Y-Cu-Ba-O tuvo un vigoroso impulso cuando, en 1987, se identificó al Y₂BaCuO₅ (*Pnma*) como una de las fases espurias en la preparación del superconductor de alta temperatura crítica (SAT) YBa₂Cu₃O_{7-δ} [HAZ87]. A partir de dicho descubrimiento, las investigaciones apuntaron en dos direcciones principales: a) construir el diagrama de fases de este sistema ternario para lograr muestras sin fases espurias y b) identificar posibles relaciones existentes entre las propiedades estructurales, magnéticas y/o electrónicas del Y₂BaCuO₅ con los mecanismos responsables de la superconductividad en la fase superconductora relacionada, YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Si bien es sabido que la superconductividad está en gran medida asociada a los planos CuO₂, se desconoce aún cuál es el mecanismo mediador del apareamiento electrónico. Cualquiera sea el mecanismo propuesto para este fenómeno, para ser satisfactorio deberá dar cuenta de la ausencia de superconductividad en R₂BaCuO₅. De aquí surge la importancia de una caracterización precisa de estos óxidos, que pueda contrastarse con los modelos que surjan del estudio de los cupratos superconductores.

1.3. Planteo del problema.

Dada la gran cantidad de combinaciones R-M, y las tres estructuras cristalinas posibles, difícilmente exista un único marco teórico que pueda englobar las propiedades magnéticas de *todos* los miembros de la familia R_2BaMO_3 . Sin embargo podemos inferir, de la tabla 1, que existe cierto tipo de correlación entre la estructura y el tipo de iones R y M que la componen. En efecto, si recorremos la tabla en dirección horizontal vemos que virtualmente de un extremo al otro, el grupo espacial es el mismo, si bien existen algunas regiones de polimorfismo para un M^{+2} dado. Vale decir, cada grupo espacial está en gran medida asociado a un metal de transición dado, y es relativamente insensible al R elegido. Podemos estimar el rango de estabilidad de cada estructura en función de la variación de los radios iónicos R^{+3} y M^{+2} respectivos. Para los iones R^{+3} , la variación tolerada de los radios iónicos en una misma estructura (sentido horizontal de la tabla) es $\Delta R_r \approx 14\%$, donde ΔR es la diferencia (porcentual) de los radios iónicos entre miembros extremos de una serie estructural dada. Esto contrasta con el valor $\Delta R_m \approx 1\%$ para la variación de radios iónicos M^{+2} de una misma estructura (dirección vertical). Vale decir que los iones M^{+2} (o más probablemente el conjunto de sus poliedros de coordinación) resultan determinantes de la estructura del sistema. Esto ejemplifica cómo una caracterización estructural permite obtener información sobre las variables relevantes en la determinación de un tipo de estructura.

Del mismo modo, creemos que una investigación sistemática del magnetismo en R_2BaMO_3 , permitirá establecer cuáles son los factores que determinan el comportamiento magnético de cada miembro, en relación a las propiedades de los iones R^{+3} y M^{+2} constituyentes, y esclarecer el tipo de interacciones tanto *intra-* como *inter-*subred.

Dentro de este marco general, esta tesis está focalizada en el estudio de las interacciones magnéticas en los óxidos R_2BaMO_3 , de grupo espacial $Pnma$, con objeto de caracterizar los distintos comportamientos magnéticos; establecer los factores que determinan dichos comportamientos y encontrar eventuales propiedades comunes a toda la serie de óxidos.

Para lograr estos objetivos, que implican el estudio de las interacciones entre dos subredes magnéticas R y M, el paso lógicamente anterior es la caracterización de *cada subsistema* por separado. Es decir, comenzar estableciendo las características de las interacciones R-R y M-M, para luego atacar el problema de las interacciones R-M. El hecho afortunado que los compuestos $Pnma-R_2BaMO_3$, con $M=Cu$ y Zn sean isomorfos, permite sustituir parcial o totalmente una red magnética ($M=Cu$) por otra que no lo es ($M=Zn$) y estudiar así la dinámica de las interacciones *en el subsistema R*. Análogamente, entre los posibles iones no-magnéticos R^{+3} que ofrece la serie isomorfa R_2BaZnO_3 , hemos escogido al Y^{+3} para estudiar el subsistema M.

El desarrollo de las ideas anteriores nos ha llevado, a lo largo de esta tesis, a estudiar la

serie de compuestos R_2BaMO_3 , con $R^{+3} = Y; Sm; Eu; Gd; Dy$ y Ho , y $M^{+2} = Cu$ y Zn . Comenzando con las interacciones M-M, hemos estudiado el sistema Y_2BaCuO_5 . Si bien este compuesto ha sido tal vez el más investigado de esta familia, hemos creído conveniente reincidir en su estudio para establecer, con mayor cuidado y bajo diferentes condiciones experimentales, características del sistema tales como dimensionalidad, tipo de red magnética, momentos efectivos, etc. En este sentido, confirmamos a través de diferentes aproximaciones teóricas el carácter bidimensional del sistema de Cu^{+2} , y establecimos que la coordinación es cuadrada plana, de acuerdo con trabajos previos [ONG88]. Como consecuencia de extender nuestras mediciones de magnetización a campos bajos ($H \approx 5mT$), hemos encontrado indicios de metamagnetismo de los iones Cu^{+2} del sistema, que se discutirán en el Capítulo 3.

Análogamente, para estudiar las interacciones R-R, hemos invertido el argumento anterior, escogiendo $R =$ Tierras raras magnéticas, y $M = Zn^{+2}$ diamagnético. Hemos realizado mediciones a lo largo de la serie de tierras raras, encontrando que sólo para el caso Gd^{+3} el sistema posee orden de largo alcance, mientras que los demás muestran comportamiento paramagnético hasta $T = 1.7K$. Hemos encontrado el comportamiento paramagnético de Van Vleck para los casos de Eu^{+3} y Sm^{+3} , en este caso medidos en una matriz totalmente diamagnética, lo que nos ha permitido caracterizar los esquemas de energías de ambos iones.

Finalmente, como parte del plan de investigar las interacciones R-M, hemos estudiado las series de compuestos $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$ y $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$, analizando las modificaciones a las propiedades de la subred M a medida que aumenta el dopaje de tierra rara. Los resultados muestran que Gd y Sm afectan de forma significativamente distinta dichas propiedades, tales como campos de resonancia y susceptibilidad magnética, y sugieren que estas diferencias no pueden ser exclusivamente atribuidas a las distintas magnitudes de sus momentos magnéticos.

"El que se ha fatigado mucho para formar sus creencias, sabe respetar las de los demás. La tolerancia es el respeto en los otros de una virtud propia; la firmeza de las convicciones, reflexivamente adquiridas, hace estimar en los mismos adversarios un mérito cuyo precio se conoce."

José Ingenieros, "Las Fuerzas Morales"

Capítulo 2

LOS MODELOS MAGNÉTICOS

2.1. Sistemas magnéticos de baja dimensionalidad.

En el estudio de los ordenamientos magnéticos y de los fenómenos críticos asociados, es indispensable la introducción de modelos que intentan simplificar el enorme número de interacciones en juego, focalizando el estudio en aquellas propiedades que aparecen como fundamentales. Este proceso es comúnmente llamado modelización de las redes magnéticas. Como consecuencia del desarrollo de estas modelizaciones de sistemas de laboratorio, se han investigado una enorme cantidad de modelos teóricos, tanto aquellos que poseían correlato experimental cuanto nuevos tipos de interacciones que resultaron de gran utilidad para el entendimiento del proceso que lleva a la transición de fase magnética [JON74, STE76]. Los modelos investigados abarcan redes de distinta dimensionalidad (principalmente con $d=1, 2$ y 3), que han sido posteriormente utilizados con éxito en el ajuste de sistemas de cadenas lineales, planos y empaquetamientos compactos respectivamente.

Además de la dimensionalidad de *la red* de spins, otro parámetro relevante para cualquier modelo es la dimensionalidad *del operador* de spin. Consideremos por ejemplo el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} [aS_i^z S_j^z + b(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y)] \quad (1)$$

que, en el espíritu de las mencionadas aproximaciones, restringe la sumatoria sólo a los vecinos más próximos (VMP), y donde J se denomina constante de intercambio. Si tomamos los parámetros a y b tales que $a=b=1$, tenemos el llamado modelo (isótropo) de Heisenberg. Si ponemos $a=0$, $b=1$, tendremos el modelo XY, y en el otro extremo de anisotropía, tenemos $a=1$, $b=0$ que es el modelo de Ising. De la ec. 1 puede verse que, para estos modelos, la dimensionalidad de spin está asociada a la anisotropía del sistema.

No sólo la dimensionalidad del operador de spin sino también su magnitud varía según el sistema, tomando valores enteros ó semienteros. La dependencia de las propiedades de diversos modelos con el valor de S ha sido analizada para casi todos los modelos mencionados [JON74, STE76, DOM74]

Otra cantidad relevante es el parámetro de orden, que en sistemas magnéticos se define habitualmente como la magnetización espontánea. En el modelo de Ising, el parámetro de orden será un escalar, ya que las orientaciones posibles de la magnetización son "arriba" y "abajo". Del mismo modo puede verse que para los modelos XY y de Heisenberg, el parámetro de orden será un vector de dos y tres dimensiones, respectivamente. Existen también modelos cuyo parámetro de orden tiene dimensión >3 , de los cuales el de mayor importancia es el caso límite de $\dim(S) \rightarrow \infty$, llamado Modelo Esférico [DOM74, STA74, RUS74, STA68].

Pese a las notables simplificaciones en algunas de las suposiciones básicas, los modelos mencionados más arriba han permitido explicar el comportamiento de gran cantidad de sistemas experimentales. A partir del hallazgo en el laboratorio de compuestos que presentan comportamientos de baja dimensionalidad, y del análisis de ajustes y discrepancias con las predicciones teóricas, ha sido posible comprender cuáles factores son los relevantes (por ej. magnitud y signo de J , dimensionalidad del parámetro de orden, etc...) para caracterizar la transición de fase y su termodinámica. En este sentido puede decirse que las desviaciones de los sistemas reales respecto al comportamiento esperado son tan valiosas como las (en muchos casos extremadamente precisas) predicciones correctas del modelo.

2.2. Orden de corto alcance (OCA).

La literatura existente sobre el magnetismo y los ordenamientos magnéticos adolece de una definición única y precisa de la expresión "orden de corto alcance". Es por ello que adoptaremos aquí una definición de tipo operacional, ignorando ex-profeso las deficiencias que dicha definición tendría al intentar su aplicación a *todos* los sistemas magnéticos. Restringiremos aquí el uso del concepto de corto alcance a los ordenamientos mono y bidimensionales.

El primer compuesto reconocido como un sistema magnético monodimensional fue $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [FRI57], cuyos datos de capacidad calorífica y susceptibilidad magnética pudieron ser ajustados satisfactoriamente, varios años después, a partir del modelo de cadena lineal desarrollado por Bonner y Fisher [BON64].

Desde el punto de vista teórico, una característica importante de la cadena lineal infinita es que la transición de fase al sistema ordenado se produce a $T=0$. Este punto fue demostrado primeramente por Ising [ISI25] para una cadena cuyo hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = -2J \sum_i S_i^z S_{i+1}^z \quad (2)$$

y posteriormente se extendió la prueba para el modelo de Heisenberg con $d=1$.

Si bien las mediciones sobre sistemas de laboratorio muestran que las características de tipo monodimensional existen en un extenso rango de temperaturas, en todo sistema real la interacción inter-cadenas existe en algún grado y, para alguna temperatura finita, esta interacción es capaz de ordenar todo el sistema tridimensionalmente. Dependiendo de la magnitud de estas interacciones, la temperatura de transición a la fase ordenada puede variar en el rango $10^3 - 10^2$ K.

Las curvas características de capacidad calorífica para sistemas tipo Heisenberg e Ising mono-, bi- y tridimensionales se muestran en la figura 1. Para $d=1$, las curvas muestran un máximo

ancho, generalmente centrado en temperaturas comparables a la interacción de intercambio del sistema.

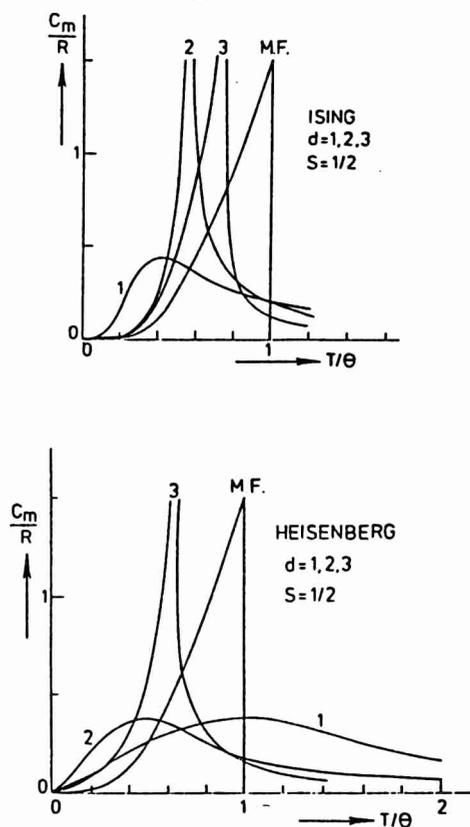


Figura 1 Curvas teóricas de capacidad calorífica $C_p(T)$ de los modelos a) Ising y b) Heisenberg para redes 1) 1D; 2) 2D y 3) 3D, con $S=1/2$. Excepto para los resultados exactos de Ising 1D y 2D, las curvas son aproximaciones obtenidas de los desarrollos en series DSAT mencionados en el texto. Se muestra también la curva correspondiente al cálculo en Campo Medio (MF). Extraído de Ref.[JON74].

El detalle de la forma de dicho máximo depende de la clase de interacción (Ising; XY; Heisenberg; etc), así como del valor de spin S . El origen de este máximo puede entenderse como la contribución de las interacciones de corto alcance, ya que sólo estas interacciones son la fuente de entropía del sistema (excluyendo las contribuciones fonónicas) a temperaturas distintas de cero.

Las características comunes de los sistemas mono y bidimensionales están relacionadas

principalmente a la ausencia de Orden de Largo Alcance (OLA). Pero dentro de estos rasgos comunes existen diferencias importantes: Onsager demostró [ONS44] que un sistema bidimensional tipo Ising, con $J=J'$ ("cuadrado") o $J \neq J'$ ("rectangular") donde J y J' se toman en direcciones ortogonales del plano y $S=1/2$, posee una transición de fase magnética de largo alcance, mostrando por tanto una anomalía tipo λ . Para un sistema isótropo, en cambio, debe hacerse $d=3$ para que exista una transición de largo alcance (véase la figura 1).

Es necesario resaltar que no existen aún soluciones analíticas exactas para el modelo de Heisenberg, siquiera para la cadena lineal con $S=1/2$. Esta situación implica que las únicas fuentes de información sobre estos sistemas son, hasta la fecha, las distintas aproximaciones tales como la teoría de campo medio, el desarrollo de las series de alta temperatura (DSAT) y el modelo de ondas de spin, entre otras. Estas estrategias de aproximación han probado ser, en muchos casos, notablemente precisas en sus predicciones, lo que permite aceptar como válidas muchas de las características generales encontradas en estos modelos. A modo de ejemplo vale destacar la demostración [MER66] que un sistema bidimensional de Heisenberg no muestra OLA a temperatura finita. Por lo tanto, al igual que el caso de los sistemas monodimensionales, un modelo 2-d tipo Heisenberg mostrará sólo un máximo ancho sin anomalía λ . Este comportamiento contrasta con el de sistemas 2-d tipo Ising, que *sí* poseen OLA para $T > 0$.

Paralelamente, se han obtenido importantes resultados a partir de la extrapolación de cálculos (tanto exactos como numéricos) en sistemas con un número finito de constituyentes.

Se ha podido establecer que cuando a un sistema Heisenberg 2-d se le agrega cualquier grado de anisotropía en las interacciones, el sistema muestra OLA, incluso para valores del cociente $J/J' \approx 1000$ [JON74]. Al igual que para los sistemas 1-D, es esperable entonces que en sistemas de laboratorio, exista alguna temperatura $T > 0$ a la que las interacciones *inter*-planares comiencen a ser relevantes, ya que no estamos trabajando con monocapas infinitamente separadas. Estas interacciones introducirán una ruptura de simetría que será entonces suficiente para establecer la transición de fase aún en un modelo tipo Heisenberg. Esto muestra la gran importancia de discernir, además de cual modelo da cuenta de las propiedades termodinámicas de un sistema, en que forma el sistema se aparta de las condiciones ideales de dicho modelo.

2.3. Aproximación de Campo Medio.

2.3.A. Orden magnético espontáneo.

La manera usual de estudiar la respuesta magnética de un material a un campo externo aplicado es a través de la susceptibilidad magnética, definida por la relación

$$\vec{M} = \chi \vec{H}_0 \quad (3)$$

donde \vec{M} es la magnetización (momento magnético por unidad de volumen) y \vec{H}_0 es el campo externo aplicado. En el caso más general de sistemas anisótropos, χ será una magnitud tensorial, mientras que para un sistema isótropo, χ es un escalar.

Las técnicas generalmente utilizadas para investigar el magnetismo en materia condensada incluyen: medidas de magnetización d.c., medidas de susceptibilidad a.c., y técnicas de resonancia, por ej. RPE, y RMN. Por otro lado, existen diversas técnicas experimentales complementarias a las anteriores, que *no* involucran campos externos, como la difracción de neutrones; mediciones de Capacidad Calorífica y las espectroscopías óptica y Mössbauer, que permiten estudiar tanto la estructura magnética como la dinámica de las interacciones presentes. El conjunto de estas técnicas forman una batería de herramientas complementarias, que cubren un amplio rango de magnitudes de variables como momentos magnéticos, energías magnéticas, resolución en temperaturas, etc.

Como es sabido, algunos materiales se magnetizan espontáneamente a temperaturas suficientemente bajas como consecuencia de las interacciones magnéticas entre los átomos del sistema. Las interacciones más comúnmente observadas se clasifican, por conveniencia, en cuatro grandes clases: ferromagnéticas (FM); antiferromagnéticas (AFM), ferrimagnéticas (FIM) y helimagnéticas (HM). Esta división resulta en algunos casos difusa y artificial, pero en esta tesis no profundizaremos sobre estos casos, ya que trataremos específicamente con sistemas FM y AFM claramente diferenciables en cuanto a sus respuestas a un campo externo aplicado.

En un material FM, la interacción entre átomos magnéticos es tal que tiende a ordenar paralelamente sus momentos magnéticos. Este proceso comienza a una temperatura denominada temperatura de Curie (T_c), y la magnetización del material comienza a crecer gradualmente hasta alcanzar su máximo valor a $T=0$ K.

Un AFM, en su forma más simple, posee cada momento magnético antiparalelo a sus vecinos más próximos (VMP) generando así dos subredes FM, A y B, tales que todos los vecinos de A pertenecen a la subred B y viceversa. A diferencia de los ferromagnetos, la magnetización espontánea de un AFM por debajo de la temperatura de transición (llamada temperatura de Néel, T_N) es cero, ya que las magnetizaciones de cada subred son iguales en módulo y de signo opuesto.

Por encima de la temperatura de transición, donde predominan los efectos de agitación térmica, ambos tipos de sistemas poseen muchas de las características de los materiales paramagnéticos. La susceptibilidad magnética en este rango (llamada región paramagnética) es

independiente del campo externo aplicado, y posee una dependencia con la temperatura del tipo

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (4)$$

donde C es la constante de Curie y Θ es una constante característica del material, llamada constante de Curie. En la mayoría de los casos, Θ es negativa para los AFM y positiva para los FM. La forma más sencilla de mostrar los datos experimentales es a través de la curva χ^{-1} vs. T , ya que la recta así obtenida de la ec. 4 tiene pendiente $1/C$ y corta al eje de temperaturas en $T = \Theta$.

De lo dicho anteriormente, se desprende que cualquier teoría que pretenda explicar las características experimentales relevantes de ferro y antiferromagnetos debe incluir:

- a) la existencia de una magnetización espontánea;
- b) el valor de la temperatura de transición;
- c) la susceptibilidad en la región paramagnética y
- d) los fenómenos térmicos asociados (por ejemplo la capacidad calorífica).

Resulta claro que, siendo la magnetización espontánea un fenómeno cooperativo, un modelo teórico completo deberá incluir la elección de un modelo adecuado para las interacciones responsables del comportamiento cooperativo, y en segunda instancia un tratamiento estadístico adecuado de este sistema de muchos cuerpos con dicha interacción. Sin embargo, el intento de seguir por este camino conduce a problemas de abrumadora complejidad, ya que no sólo el número de partículas involucradas (sistemas de $N \approx 10^{23}$ partículas interactuantes) es intratable, sino que la interacción magnética en juego entre átomos no está aún completamente esclarecida. Por lo tanto, son indispensables algunas aproximaciones que nos dejen frente a un problema tratable matemáticamente. Como ejemplo de una primera (y gran) simplificación, podremos despreciar las interacciones de cada ion de la red con sus vecinos *que no sean vecinos más próximos (VMP)*, con la esperanza que las interacciones de VMP den cuenta de las características y comportamientos esenciales del proceso. Posteriores ajustes con el sistema real en estudio decidirán si esta aproximación es correcta, ó si las interacciones con otros iones vecinos son importantes.

2.3.B. La Teoría de Campo Medio de Weiss.

La aproximación más simple a este problema consiste en considerar sólo un átomo magnético, y reemplazar su interacción con el resto de su entorno por un *campo efectivo*. Esta aproximación fue realizada por primera vez por Pierre Weiss en 1907 [WEI07], quien propuso que este campo efectivo era proporcional al momento magnético neto del cristal, es decir

$$\vec{H}_e = \gamma \vec{M} \quad (5)$$

donde \vec{M} es el momento magnético de la muestra y γ se denomina coeficiente de campo molecular. A diferencia del tratamiento original de Weiss, la descripción que utilizaremos aquí será semi-clásica, ya que consideraremos al momento magnético atómico como operador $\mu = g\beta S$, además de incluir el modelo actual de constitución atómica de la materia.

A partir del hamiltoniano utilizado en la ec. 1, podemos decir que para un solo ion del cristal tenemos

$$\mathcal{H}_1 = -2JS_i \cdot \sum_{j=1}^z S_j \quad (6)$$

donde la suma es sobre los z vecinos más próximos del átomo i -ésimo. Esta restricción de considerar sólo VMP puede ser removida sin dificultad, como veremos luego. El hamiltoniano efectivo equivalente tendrá la forma

$$\mathcal{H}_1 = -g\beta \vec{S}_i \cdot \vec{H}_e \quad (7)$$

siendo H_e el campo magnético efectivo. La siguiente aproximación es reemplazar cada S_i por su valor medio $\langle S_i \rangle$, de tal modo que la magnetización macroscópica de los N átomos de la muestra será

$$\vec{M} = Ng\beta \langle \vec{S}_j \rangle \quad (8)$$

reemplazando en las ecs. 6, 7 y 8, llegamos a las relaciones para el campo efectivo

$$\vec{H}_e = \frac{2zJ}{g\beta} \langle \vec{S}_j \rangle = \frac{2zJ}{Ng^2\beta^2} \vec{M} \quad (9)$$

de donde se obtiene el coeficiente de Weiss

$$\gamma = \frac{2zJ}{Ng^2\beta^2} \quad (10)$$

Para calcular la respuesta de un tal sistema a un campo externo, debemos considerar el campo total, $H = H_0 + H_e$, sobre el i -ésimo átomo y reemplazarlo en la ecuación de estado de un paramagneto

$$M = Ng\beta S B_s\left(\frac{g\beta HS}{kT}\right) \quad (11)$$

que para $g\beta HS \ll kT$ conduce a la relación

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (12)$$

donde C es la constante de Curie y $\Theta = 2zJS(S+1)/3k$ se denomina temperatura de Curie.

2.3.C. Validez de la aproximación de Weiss.

Resulta claro que la aproximación de campo medio de Weiss es un intento de obtener una técnica que dé cuenta de las principales propiedades de un sistema de spins, y que al mismo tiempo sea tratable fácilmente desde el punto de vista matemático. Pero si bien los aspectos cualitativos de la teoría han demostrado ser esencialmente correctos para dar una imagen de las propiedades fundamentales de un ferro- o antiferromagneto, las comparaciones cuantitativas con sistemas de laboratorio muestran desviaciones apreciables. Los cálculos de campo medio desarrollados más arriba se han limitado sólo al caso particular de interacciones con vecinos más próximos. Esta restricción puede ser removida fácilmente, y es precisamente esta capacidad de poder incluir aproximaciones más exactas sin gran costo de complicación matemática lo que hace a este modelo de gran utilidad.

Es evidente que las deficiencias de las soluciones de campo medio al modelo de Heisenberg son consecuencia de reemplazar las interacciones de un ion dado por un "efecto promedio" del resto de la red (el campo efectivo o medio), que implica la pérdida de importantes características del comportamiento magnético del sistema. Una consecuencia de esta aproximación es que el modelo es incapaz de dar cuenta de las correlaciones de corto alcance, debidas a las interacciones de un ion con sus vecinos próximos. Esta deficiencia se hace más marcada en sistemas donde éstas

correlaciones sean más importantes, como se ha observado precisamente en sistemas de baja dimensionalidad [STE76, JON74].

2.3.D. Aproximación de Pares.

En esta aproximación, las correlaciones de corto alcance se introducen reemplazando el campo medio de la teoría de Weiss por un entorno considerado explícitamente. Si consideráramos un entorno que abarcara los N iones del cristal, tendríamos la solución exacta al problema. Evidentemente, esto es intratable desde el punto de vista del cálculo, por lo que se intenta elegir un entorno más reducido, que pueda dar cuenta de las características fundamentales de esas correlaciones de corto alcance. El modelo de Oguchi [OGU55] considera el entorno más sencillo posible: el de los vecinos de coordinación. Separado así el sistema, el Hamiltoniano que lo describe consta de dos partes: a) los vecinos más próximos considerados de a *pares*, y b) el resto del sistema, considerado como un campo efectivo del mismo modo que en la teoría de Weiss. Para un ordenamiento FM tenemos explícitamente

$$\mathcal{H}_p = -2J\vec{S}_i\vec{S}_j - g\beta(S_{iz} + S_{jz}) \cdot H \quad (13)$$

donde el campo H contiene al campo aplicado y al campo efectivo debido a los $(z-1)$ vecinos más próximos de cada ion. Nótese que aquí los operadores $(S_i S_j)$ y $(S_{iz} + S_{jz})$ conmutan. Puede definirse entonces el operador $S' = S_i + S_j$, donde S' es el spin total del par, cuyos autovalores posibles serán $0, 1, 2, \dots, 2S$. La componente en dirección z de S' será entonces $(S_{iz} + S_{jz})$, con autovalores $M' = S', S'-1, \dots, -S'$.

En el caso AFM sin embargo, cuando $J < 0$, debemos definir campos efectivos para cada una de las subredes presentes. Aquí trataremos el caso de un sistema con $S = 1/2$, de dos subredes solamente, por lo tanto deben utilizarse dos campos H_A y H_B . El hamiltoniano a utilizar en tal caso es

$$\mathcal{H}_p = -2J\vec{S}_i\vec{S}_j - g\beta H_A S_{iz} - g\beta H_B S_{jz} \quad (14)$$

con la convención que el i -ésimo átomo pertenece a la subred A y el j -ésimo a la subred B. Ya que los campos H_A y H_B no serán en general iguales (dependiendo del modelo a utilizar), los últimos términos del hamiltoniano anterior no conmutan con $-2JS_i S_j$, de modo que las autofunciones del problema se obtendrán de diagonalizar la matriz correspondiente.

Tomando las funciones de onda usuales para un par de spins $1/2$, obtenemos

$$\mathfrak{H}_p = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}J-H_+ & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}J & 0 & -H_- \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}J+H_+ & 0 \\ 0 & -H_- & 0 & \frac{3}{2}J \end{pmatrix} \quad (15)$$

donde

$$\begin{aligned} H_+ &= \frac{1}{2}g\beta(H_A+H_B) \\ H_- &= \frac{1}{2}g\beta(H_A-H_B) \end{aligned} \quad (16)$$

Para la solución AFM por debajo de T_N , con $H_0=0$, los términos Zeeman de la diagonal se anulan, y la función de partición obtenida de diagonalizar es

$$Z_p(j) = 2(e^{\frac{j}{2}} - e^{-\frac{j}{2}} \cdot \cosh \frac{q}{2}) \quad (17)$$

donde $j=J/kT$ y $h=g\beta H/kT$, y

$$q = \frac{[4J^2 + g^2\beta^2(H_A - H_B)^2]^{1/2}}{kT} \quad (18)$$

Al igual que en tratamiento de campo medio de Weiss, la magnetización de cada subred y el valor de expectación de $\langle S_{iz} - S_{jz} \rangle$ están relacionados, mediante la condición de consistencia

$$\langle S_{iz} - S_{jz} \rangle = \frac{M_A - M_B}{\frac{1}{2}Ng\beta} = S_A - S_B \quad (19)$$

con

$$\langle S_{iz} - S_{jz} \rangle \equiv \frac{\text{Tr}(S_{iz} - S_{jz}) e^{-\mathfrak{H}_p/kT}}{Z_p(j)} \quad (20)$$

y

$$S_{A,B} = \frac{M_{A,B}}{\frac{1}{2}Ng\beta} \quad (21)$$

En este punto se debe definir explícitamente la forma de la contribución del campo efectivo al campo total H . Fue Oguchi [OGU55] quien primero propuso una forma para el campo efectivo, considerándolo proporcional a la magnetización total de la otra subred

$$\vec{H}_{A,B} = \gamma \vec{S}_{B,A} \quad (22)$$

Esto es equivalente al tratamiento hecho por Weiss, excepto que ahora $\gamma = 2(z-1)J/Ng\beta$, ya que se considera la suma de vecinos próximos de cada *par* de átomos. Con esta definición del campo efectivo, combinando la condición de consistencia con la expresión obtenida para $Z_p(j)$, se obtiene la dependencia de la magnetización espontánea del AFM

$$\sqrt{1+(z-1)^2(S_A-S_B)^2} (e^{J+\cosh\frac{q}{2}}) + (z-1) \sinh\frac{q}{2} = 0 \quad (23)$$

La temperatura de Néel de este sistema será la que satisfaga $S_A = -S_B = 0$, $q = 2j$. Resolviendo con estas condiciones encontramos

$$e^{2j_N} = \frac{z-2}{z+2} \quad (24)$$

Para un sistema cuyos átomos magnéticos están en planos con coordinación cuadrada, como el Y_2BaCuO_4 , que estudiaremos en el capítulo 3, $z=4$, y de la ec. 24 se obtiene

$$\frac{kT_N}{|J|} = 1.82$$

Para la región $T > T_N$, las funciones termodinámicas para sistemas FM y AFM poseen la misma forma, ya que en la región paramagnética $H_A = H_B$ cualquiera sea el signo de J . En particular, en el capítulo 3 utilizaremos esta aproximación al estudiar el ordenamiento de los Cu^{+2} en Y_2BaCuO_4 , para calcular la susceptibilidad magnética.

2.4. Desarrollos en Serie de Alta Temperatura (DSAT).

El efecto de las correlaciones de corto alcance en sistemas de baja dimensionalidad ha sido investigado ampliamente, contrastando las predicciones de modelos tipo Heisenberg, Ising y XY con los sistemas hallados en el laboratorio [JON74, STE76]. Es sabido que las interacciones de corto alcance se vuelven más importantes al disminuir la dimensionalidad del sistema. Ya que sólo existen soluciones analíticas para un pequeño número de la totalidad de modelos existentes de *cualquier* dimensión (por ej. Ising 1D y 2D), las estrategias de enfoques alternativos han sido de gran utilidad en la investigación de estos modelos. A partir de finales de la década del '50, comenzó a desarrollarse uno de los más fructíferos de estos enfoques, a través de desarrollos en serie de las funciones termodinámicas del sistema. Estos son, en esencia, desarrollos en serie en algún parámetro de alta temperatura, frecuentemente de J/k . Estos desarrollos son exactos en el sentido que los coeficientes de la serie se calculan en forma exacta, pero se trabaja con un número finito de términos, y se extrapola el comportamiento al de una serie infinita a través de diversas técnicas. La validez de estos desarrollos descansa por lo tanto en la fiabilidad de dichos métodos de extrapolación de series truncas, métodos que han sido ampliamente contrastados (y corroborados) en los modelos para los que existen soluciones analíticas, principalmente los sistemas Ising con $d=1$ y 2 [DOM74, STE76]. En estos casos, la confiabilidad del método ha quedado fuertemente asentada, en particular en lo que se refiere al estudio de los fenómenos críticos del sistema. Debe mencionarse que algunos casos (verbigracia, los modelos de Ising $d=3$ y Heisenberg $d=2$ y 3) toda la información cuantitativa obtenida hasta la fecha, sobre el comportamiento de las funciones termodinámicas, proviene de estos desarrollos en serie (salvo en los sistemas isótropos, donde la teoría de ondas de spin es otra importante fuente de información).

La aproximación DSAT ha sido aplicada con éxito a sistemas tipo Ising, Heisenberg y XY con $d=1; 2$ y 3 [RUS74, DOM74, STA74]. Las series empleadas son en general de la forma

$$F(T) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{\phi}{kT}\right)^n \quad (26)$$

donde F es la función termodinámica a estudiar y ϕ es el parámetro sobre el que se desarrolla la serie, usualmente la constante de intercambio J . Los coeficientes a_n se calculan mediante técnicas de conteo de gráficos múltiplemente conectados [MAR74] según la estructura de cada modelo. El único parámetro ajustable en estas series es ϕ , y el rango de convergencia dependerá de las singularidades que posea cada serie en particular. Los coeficientes a_n dependen, por supuesto, del tipo y dimensión de la red que se considere: lineal, triangular, cuadrada plana, f.c.c, b.c.c, etc...

Tanto en la ubicación de las singularidades como en el estudio del comportamiento en la

región crítica (mediante técnicas como los aproximantes de Padé, por ej.), la aproximación DSAT es una de las herramientas más desarrolladas para explicar los mecanismos generales en estos sistemas.

2.5. Conclusiones.

El conjunto de aproximaciones desarrolladas en este capítulo, como se han presentado, intentan indicar cuál ha sido el marco teórico general utilizado durante esta tesis, y no pretenden ser una revisión siquiera extensiva sobre tan vasto tema. Como se dijera más arriba, pese a las grandes simplificaciones de estas aproximaciones, los resultados obtenidos permiten delimitar en forma clara cuáles son los fenómenos relevantes del problema planteado, debido a su gran simplicidad y bajo "costo" matemático para tratar sistemas de gran complejidad. Es de esperar que para los óxidos ternarios $R_2\text{BaMO}$, objeto de esta tesis, la explicación de los fenómenos magnéticos en sus aspectos más sutiles requerirá de teorías más elaboradas que puedan explicar, por ejemplo, la relación entre la configuración electrónica de los iones magnéticos y las distintas estructuras magnéticas observadas. Por otro lado, la aplicación de modelos de mayor complejidad necesitan sin duda ser contrastados con mediciones mas precisas, que involucran muestras monocristalinas que a la fecha no han sido sintetizadas.

En investigaciones como la que ahora efectuamos no debería preguntarse tanto 'qué ha ocurrido', como 'qué hay en lo ocurrido que no se parezca a nada ocurrido anteriormente'.

C. Auguste Dupin

"Los crímenes de la calle Morgue" , E. A. Poe.

Capítulo 3

MAGNETISMO DE LA RED Cu: Y₂BaCuO₅

3.1. Introducción.

El sistema Y_2BaCuO_5 ha sido extensamente estudiado, principalmente a través de susceptibilidad magnética, RPE y difracción de neutrones [CHA89, KOJ87, GOL93]. Las mediciones de susceptibilidad magnética, capacidad calorífica y Espectroscopía de Absorción Óptica (EAO) en este sistema [ONG88, GRO92, AGL88] muestran características de baja dimensionalidad magnética, y se ha sugerido [ONG88] que el sistema de iones Cu^{+2} responde a un modelo de Heisenberg 2D.

Diferentes autores han estudiado la estructura magnética del Y_2BaCuO_5 , a través de experimentos de difracción de neutrones [GOL93, KOL92, CHA89], pero las interpretaciones de los resultados distan de ser coincidentes. A partir de las primeras mediciones de neutrones sobre este sistema, realizadas por Chattopadhyay y col. [CHA89], se propuso una estructura consistente en dos subredes AFM de Cu, alabeadas, con los momentos magnéticos paralelos al plano ac y formando un ángulo de 39° respecto al eje cristalográfico c (figura 1a.). En un trabajo posterior, Kolotii y col. [KOL92] reinterpretaron los mismos datos de forma diferente, atribuyendo una de las reflexiones magnéticas observadas a la presencia de una fase espúrea ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) además de las reflexiones propias del sistema Y_2BaCuO_5 . De su análisis, concluyeron que los momentos magnéticos de los Cu en Y_2BaCuO_5 forman una estructura colineal, en el plano ac, en sentido paralelo y antiparalelo al eje c (figura 1b). Por último, en el trabajo más reciente, Golosovskii y col. [GOL93] propusieron dos tipos posibles de ordenamientos, que difieren en la orientación de los spins dentro de la celda cristalina (FM o AFM), si bien ambas estructuras conducen a una celda unidad magnética AFM que resulta de la inversión del spin por una traslación sobre el eje b (figura 1c). Estos autores discuten la posible coexistencia de ambos modos en sus muestras, que podría explicarse suponiendo dos fases con energías similares de sus respectivos estados fundamentales.

Las razones de las diferentes interpretaciones arriba enumeradas tienen sus orígenes en dos causas principales:

a) los datos obtenidos hasta la fecha provienen de muestras policristalinas, con la consiguiente pérdida de información angular indispensable para la determinación unívoca de la estructura magnética.

b) Las intensidades de los picos magnéticos observados provenientes de los iones Cu, son varias veces más débiles que las correspondientes a las reflexiones estructurales. Esto obstaculiza aún más una definición inequívoca de la estructura ordenada.

Dado entonces este estado de controversia sobre el tipo de ordenamiento de este sistema, resulta de gran importancia una caracterización complementaria a través de experimentos que permitan estudiar la dinámica del sistema, esto es, la respuesta a condiciones externas como campos

magnéticos y temperatura.

En este capítulo presentamos datos de magnetización, RPE y capacidad calorífica en Y_2BaCuO_5 . Mostraremos que su comportamiento magnético posee características distintivas de los sistemas de baja dimensionalidad, y compararemos estos datos con las predicciones de distintos modelos. Discutiremos también los indicios de comportamiento metamagnético observados en la región $T \approx 12K$ para bajos campos, que atribuímos al reordenamiento de los iones Cu^{+2} .

3.2. Preparación de muestras.

En la preparación de muestras de Y_2BaCuO_5 , se han seguido las líneas generales de los procedimientos detallados en el apéndice A. Para este compuesto en particular, hemos observado la existencia de pequeños porcentajes de la fase superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ durante la preparación, que aparece en forma de pequeños puntos negros en las pastillas. Estos puntitos desaparecen, junto con los correspondientes picos de esta fase en los difractogramas, después de re-moler la muestra por tercera vez. Por tanto, los resultados de este capítulo se referirán a aquellas muestras que han sido remolidas y sinterizadas no menos de tres veces.

3.3. Técnicas Experimentales.

Los datos de calor específico reportados aquí han sido tomados en un calorímetro semiadiabático de método pulsado, en temperaturas desde 2K hasta 25K. Las medidas de magnetización dc se realizaron en un SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device)

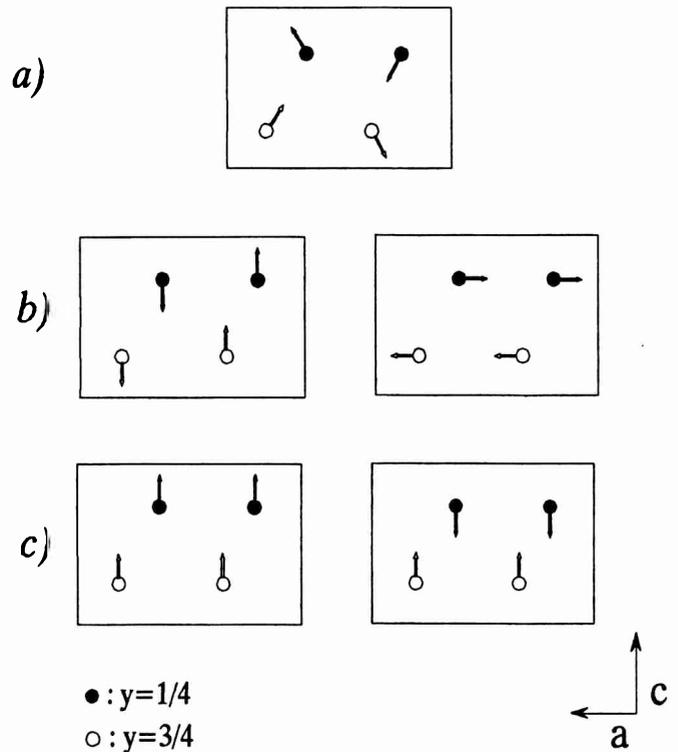


Figura 1 .

Esquema de las estructuras magnéticas propuestas para los iones Cu^{+2} en Y_2BaCuO_5 ; a) Ref. [CHA89]; b) Ref. [KOL92] y c) Ref. [GOL93].

en el rango de temperaturas $1.8 \leq T \leq 300\text{K}$ y de campos magnéticos de $-5 \leq H \leq 5\text{T}$. Las medidas RPE se han realizado en bandas X y Q ($\sim 9\text{GHz}$ y $\sim 35\text{GHz}$ respectivamente); en el mismo rango de temperaturas mencionado para la magnetización y en un rango de campo aplicado de $0 \leq H \leq 2\text{T}$. Para una breve descripción de las técnicas y los equipos utilizados, consúltese el apéndice B.

3.4. Resultados.

3.4.A. Región paramagnética.

En la figura 2 se muestran los datos de susceptibilidad magnética molar del Y_2BaCuO_3 , en el rango de temperatura comprendido entre los 4.2K y 300K, en un campo aplicado de $H=1\text{T}$. La curva muestra un "lomo" muy ancho, centrado en $T(\chi_{\text{max}})=30\text{K}$, donde la susceptibilidad alcanza

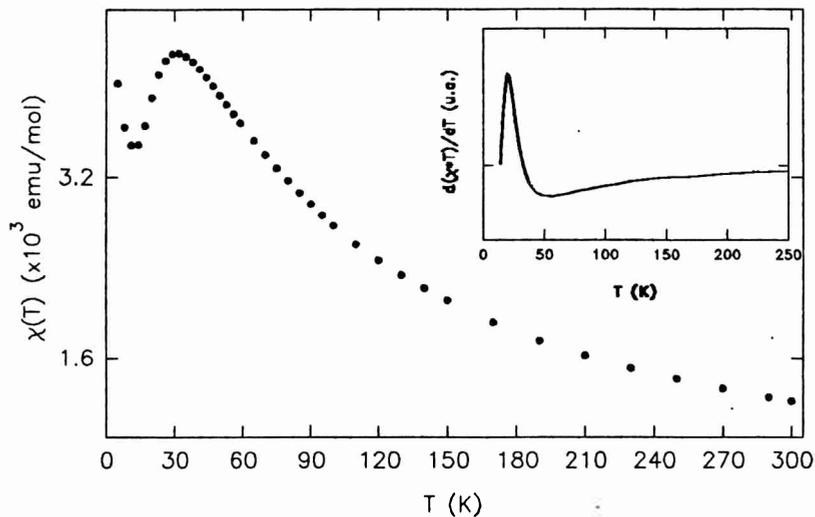


Figura 2 .

Susceptibilidad magnética en función de temperatura, con $H=1\text{T}$. El inserto muestra la derivada $d(\chi \cdot T)/dT$.

el valor $\chi_{\text{max}} = 4.30 \cdot 10^{-3} \text{emu/mol}$. En la región $10\text{K} \leq T \leq T(\chi_{\text{max}})$ se observa un decrecimiento, seguido de un nuevo aumento de χ para $T < 10\text{K}$. No se observa pico alguno asociado a posibles ordenamientos magnéticos de largo alcance (OLA). Estas características coinciden con las reportadas en mediciones previas [ONG88]. Si bien en la literatura existe consenso en que el comportamiento es de tipo Curie-Weiss en la región $T \geq 100\text{K}$, los valores de μ_{eff} medidos para los iones Cu^{+2} varían entre 1.6 y $1.98 \mu_{\text{B}}$ [KAN87, KOB88, KOJ87, MEH88, ONG88, GOY94]. La derivada $d(\chi \cdot T)/dT$ vs. T (inserto de la figura 2) tiene un máximo en $T_1 \approx 21\text{K}$, un 35% por debajo de $T(\chi_{\text{max}})$. Tanto

la ausencia de OLA como la existencia del lomo ancho y la diferencia entre T_1 y $T(\chi_{\max})$ son características de un sistema magnético de baja dimensionalidad [JON74] ya que, como se mencionó en el capítulo 2, modelos de tipo Heisenberg con $d=1,2$ y de tipo Ising con $d=1$ no muestran OLA a temperaturas distintas de cero. En la región paramagnética (elegida aquí de acuerdo al criterio $T > 2T(\chi_{\max}) \approx 60\text{K}$) la susceptibilidad responde a una ley de Curie-Weiss, $\chi = C/(T-\Theta)$, con valores $C=0.435(1)\text{emu K/mol}$ y $\Theta=-56.6(6)\text{K}$.

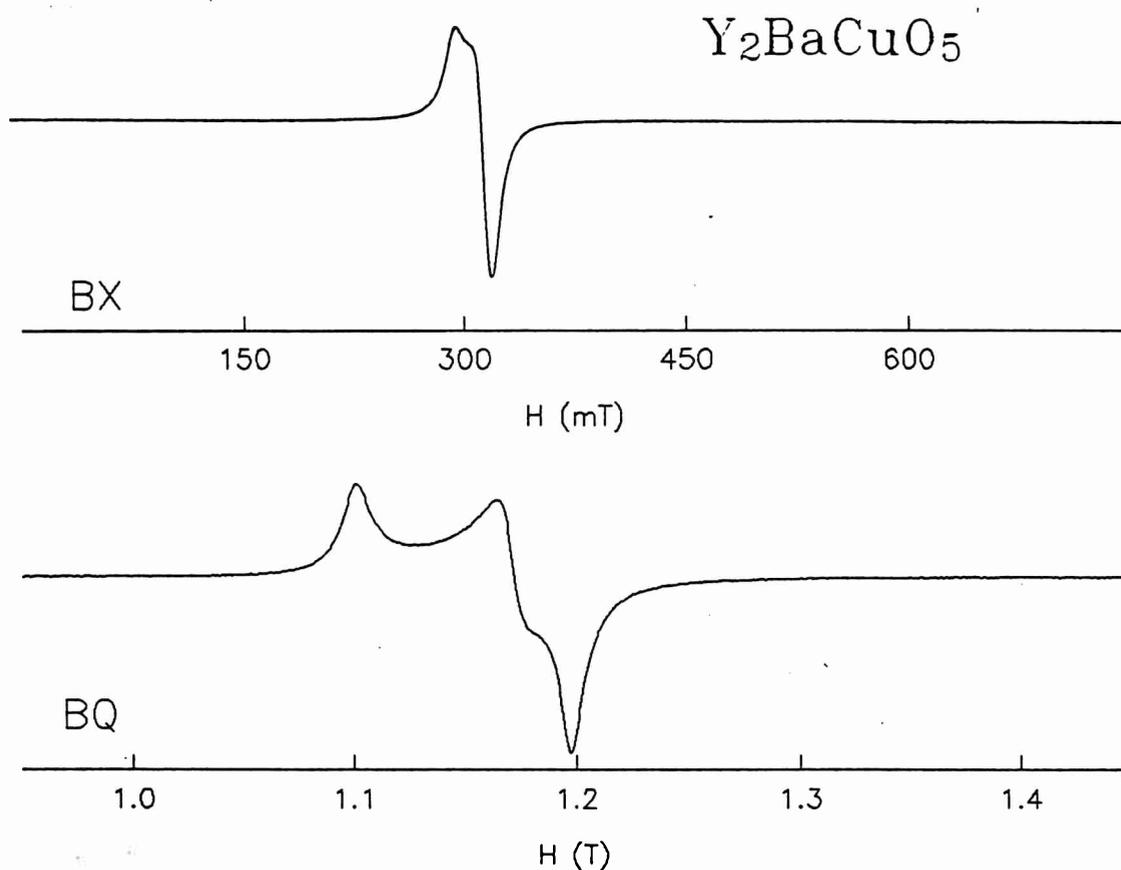


Figura 3.
Líneas RPE del Y_2BaCuO_5 , para a) banda X y b) banda Q a temperatura ambiente.

El espectro RPE en banda X del Y_2BaCuO_5 , a temperatura ambiente, consta de una línea debida a la resonancia de los iones Cu^{2+} , centrada en $H_R \approx 330(2)\text{mT}$ y con un ancho de línea $\Delta H_{pp} \approx 24.5(2)\text{mT}$ (Fig. 3). Este ancho de línea corresponde a la suma del ancho de línea intrínseco más la contribución de la anisotropía del factor giromagnético, ya en esta frecuencia la línea RPE no puede ser resuelta en sus componentes. En la figura 3 puede notarse la mayor resolución de la estructura de la línea en banda Q ($\nu \approx 34\text{GHz}$), centrada $H_R \approx 1.170(1)\text{T}$. Los valores de g_x , g_y , y

g_x y el ancho de línea intrínseco ΔH_i se determinaron a partir del ajuste de los espectros de bandas X y Q. Para el ajuste se supuso una línea RPE tipo lorentziana, con simetría ortorrómbica para el entorno de los iones Cu^{2+} , obteniéndose un valor $\Delta H_i=8.0(5)\text{mT}$, levemente mas alto que la encontrada en medidas RPE de monocristales [KOB88]. Las tres componentes $g_x=2.237(7)$, $g_y=2.102(2)$ y $g_z=2.054(5)$ obtenidas del ajuste a temperatura ambiente, corresponden a la simetría de coordinación ortorrómbica mencionada. Estos valores difieren en $<1\%$ de los valores de g extraídos por simple inspección del espectro de banda Q.

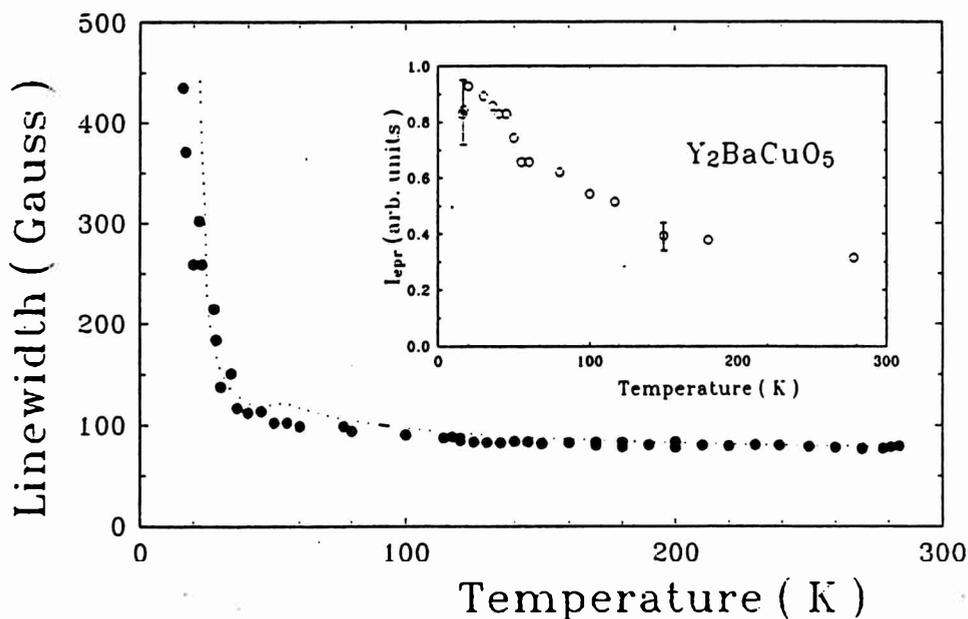


Figura 4 .

Curva ΔH vs. T de la línea de resonancia en banda X del Y_2BaCuO_5 . La línea de puntos corresponde a la función $\Delta H(T)=\Delta H(\infty)/T\chi(T)$. Inserto: intensidad integrada $I(T)$ vs. T.

La dependencia con T del ancho de línea intrínseco, ΔH_i , de la línea RPE en banda X se muestra en la figura 4. La línea se ensancha progresivamente con la disminución de T, siguiendo aproximadamente la relación $\Delta H(T)=\Delta H(\infty)/T\chi(T)$, donde $\Delta H(\infty)$ es el ancho de línea a temperatura ambiente. La amplitud de la línea decrece monótonamente, hasta hacerse indetectable

para $T \leq 18\text{K}$. La intensidad de la señal, calculada a partir de la integración de las áreas, muestra un suave crecimiento hasta alcanzar un máximo en $T \approx 20\text{K}$ (inserto de la fig. 4).

Una dependencia similar de la línea resonante con T ocurre en banda Q. La figura 5 muestra la variación de la línea RPE con la temperatura, donde se observa que la línea desaparece para $T \leq 20\text{K}$. Del espectro RPE a $T = 30\text{K}$ se obtuvieron para g valores coincidentes con los de $T = 298\text{K}$: $g_x = 2.239(9)$, $g_y = 2.100(4)$ y $g_z = 2.054(5)$.

De los ajustes de la curva $\chi^1(T)$ vs. T y utilizando el valor $g_{\text{eff}} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) = 2.131(7)$, el valor obtenido para el momento efectivo del Cu^{+2} en Y_2BaCuO_5 es $\mu_{\text{eff}} = 1.86(2)\mu_B$.

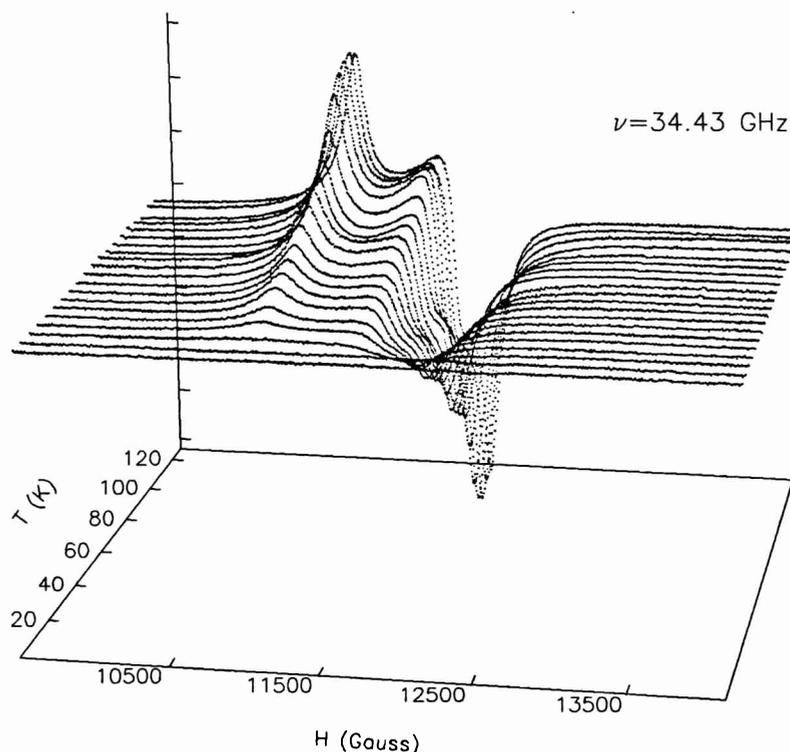


Figura 5.
Lineas RPE en banda Q del Y_2BaCuO_5 en función de H y T .

3.4.B. Bajas temperaturas.

En la figura 6 se han graficado los datos de capacidad calorífica de Y_2BaCuO_5 e Y_2BaZnO_5 , tomados en el rango $2\text{K} \leq T \leq 25\text{K}$. La medición de $C_p(T)$ en estos dos compuestos isomorfos y de masas molares casi idénticas, permite suponer que la contribución fonónica en ambos sistemas es esencialmente la misma, y estimar la contribución magnética de los iones Cu^{+2} al Y_2BaCuO_5 , a partir de la diferencia entre ambas curvas. Esta contribución se muestra en el inserto de la figura 6, y presenta un máximo ancho centrado en $T_{\text{máx}} \approx 18.5(5)\text{K}$. Por encima de $T_{\text{máx}}$ y hasta el límite de

temperaturas de nuestro experimento, existen contribuciones apreciables a C_p . El cálculo de la entropía magnética, a partir del área de la curva C_p vs. T , da cuenta de sólo el 35% del valor esperado $\Delta S(\text{Cu}) = 1.39R$ para $S = \frac{1}{2}$. Si se toma el límite de 25K, la entropía removida es el 57%.

En la curva $C_p(T)$ vs. T del Y_2BaCuO_5 , puede observarse un diminuto pico centrado en $T \approx 11\text{K}$, inexistente en el caso del Y_2BaZnO_5 . Este pico ha sido mencionado, aunque sin discutir sus posibles orígenes, en mediciones previas de $C_p(T)$ [BUR92, GRO92].

En la figura 7 se muestran los datos de χ vs. T obtenidos a campos de 5, 50, 100 y 10^3 mT. Puede verse la aparición de un pico centrado en 11.0(1)K para campos $H < 100\text{mT}$, cuya temperatura de máximo, que denominaremos T_R , muestra un pequeño corrimiento hacia mayores temperaturas para campos crecientes.

Para confirmar este comportamiento, hemos realizado medidas de magnetización en función de campo a temperaturas $T = 5; 7.5; 10; 12.5; 15; 30$ y 50K (figura 8), en modo de enfriamiento a campo cero (Zero Field Cooling, ZFC). En la figura 8 se observa que para las curvas de

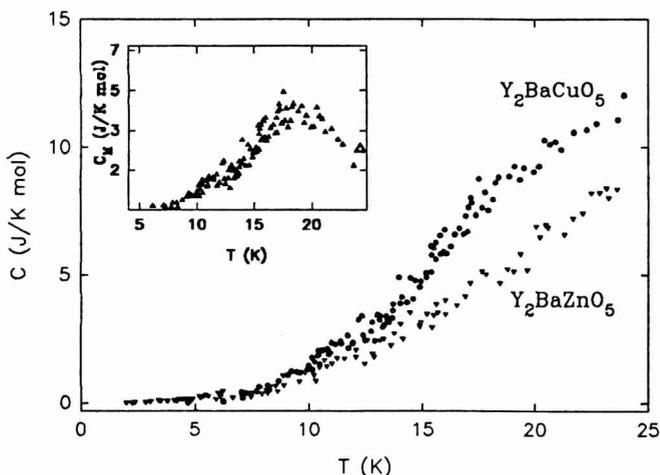


Figura 6. Capacidades caloríficas $C_p(T)$ para Y_2BaCuO_5 (círculos llenos) e Y_2BaZnO_5 (triángulos). El inserto muestra la contribución magnética $C_M(T)$ de los iones Cu^{2+} , igual a la diferencia de ambas curvas.

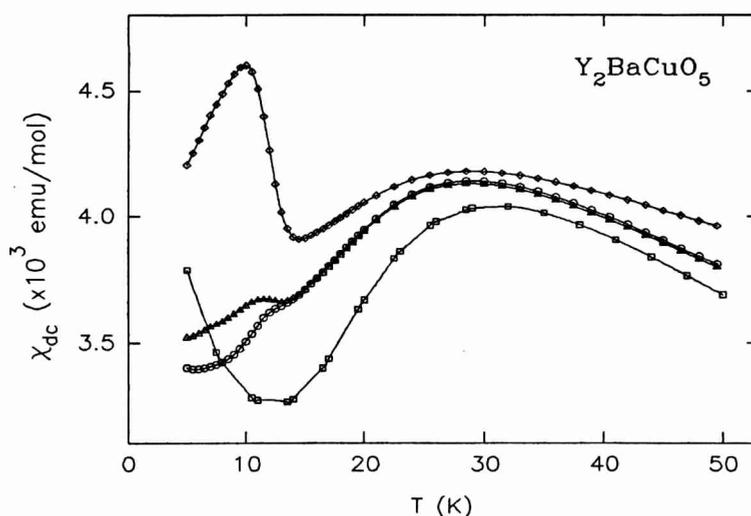


Figura 7. Susceptibilidad magnética en el rango $4\text{K} < T < 50\text{K}$. para: $H = 5\text{mT}$ (rombos); $H = 50\text{mT}$ (triángulos); $H = 100\text{mT}$ (círculos); $H = 1\text{T}$ (cuadrados).

$T < 12.5\text{K}$ hay una desviación del comportamiento lineal en la región $H \approx 1\text{T}$. Estas inflexiones se observan típicamente en sistemas AFM metamagnéticos [BAR89, PAL87]. Para muestras policristalinas, como en este caso, existe una distribución de dominios en todas direcciones respecto del campo aplicado, por lo que el salto en la magnetización se observa sólo en la fracción del material cuyos dominios estén orientados con los planos CuO paralelos al campo. Esta distribución angular implica a la vez que una señal pequeña, un ensanchamiento de la región de inflexión. La figura 9 muestra más claramente estas desviaciones mediante gráficos de Arrott [ARR57], en los que se grafica M^2 vs. H/M .

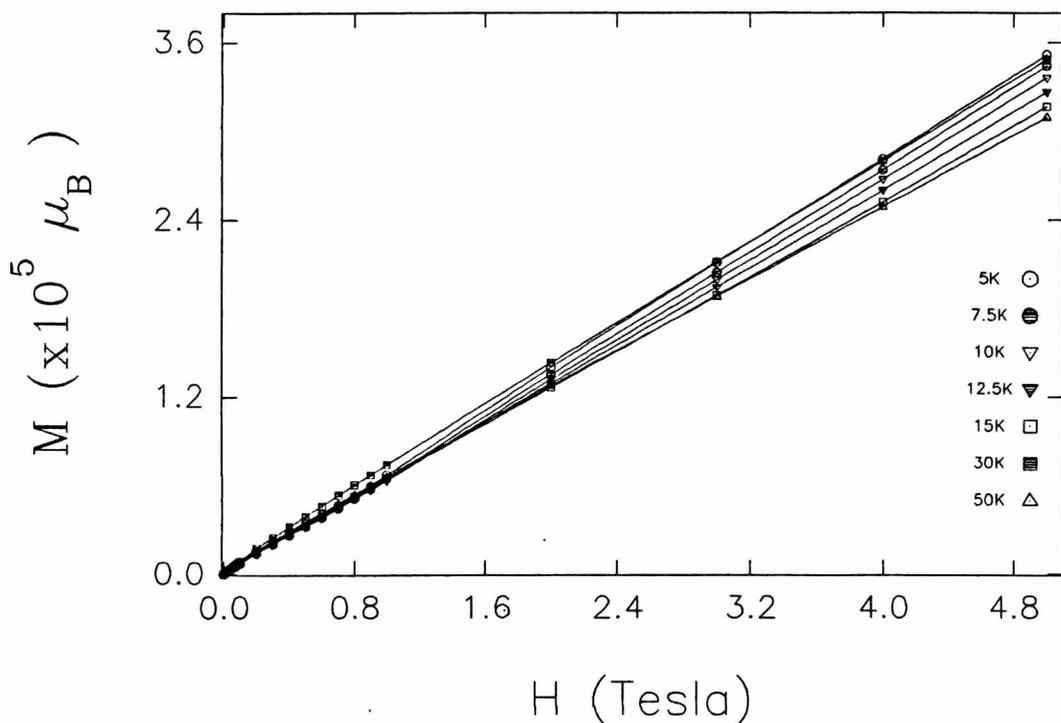


Figura 8.

Isotermas M vs. H para $5 \leq T \leq 50\text{K}$. La desviación de las isotermas $T < 12.5\text{K}$ en la región $H \approx 1\text{T}$ corresponde a la inflexión del gráfico de Arrott mostrado en la figura [arrott].

La desviación de la linealidad para campos $H \approx 1\text{T}$ de la fig. 8, se observa como una región de pendiente negativa en la región $M^2 \approx 0.1$ y $H/M \approx 130$ de la figura 9, que desaparece para las isotermas con $T \geq 12.5\text{K}$. El valor de M para $H = 5\text{T}$ es $\approx 3.5 \times 10^5 \mu_B$, mucho menor que el valor de saturación esperado para el Cu.

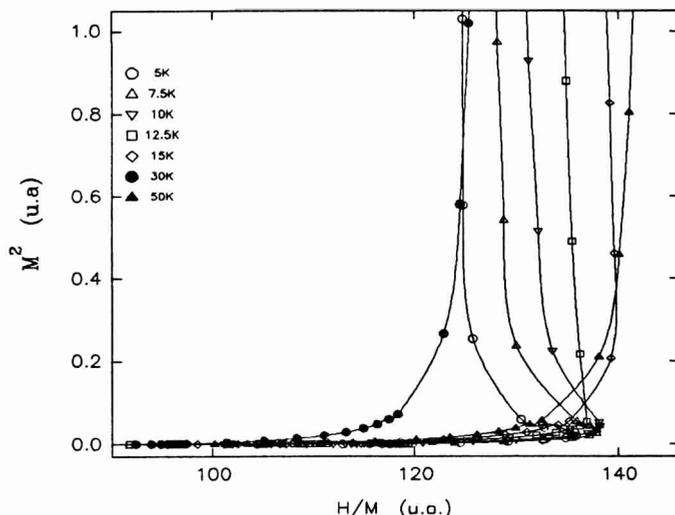


Figura 9.
Gráficos de Arrott para $5K \leq T \leq 50K$. La inflexión observada en las isotermas $T < 12.5K$ en la región ($M^2 \approx 0.1$; $H/M \approx 135$), corresponde a campos $H \approx 1T$.

3.5. Los Modelos.

3.5.A. Aproximación de Pares.

Se ha visto que para $T \leq 2T(\chi_{mx})$ las correlaciones de corto alcance comienzan a ser importantes, lo que origina una clara desviación del comportamiento de Curie-Weiss de la curva $\chi(T)$. Estas interacciones de corto alcance entre átomos de cobre, han sido ignoradas en la aproximación de Weiss. Para dar cuenta de ellas, hemos utilizado una aproximación debida a Oguchi [OGU55] para ajustar la curva χ vs. T en este rango.

Como se describió en el capítulo 2, el modelo de Oguchi [OGU55] considera el entorno de los vecinos de coordinación y el resto del sistema en forma separada: a) los vecinos más próximos considerados de *pares*, y b) el resto del sistema, considerado como un campo efectivo del mismo modo que en la teoría de Weiss. El Hamiltoniano que describe estos pares para un AFM es

$$\mathcal{H}_p = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\beta H_A S_{iz} - g\beta H_B S_{jz} \quad (1)$$

donde los campos H_A y H_B contienen al campo aplicado y al campo efectivo debido a los $(z-1)$ vecinos más próximos de cada ión, y con la convención que el i -ésimo átomo pertenece a la subred A y el j -ésimo a la subred B. Imponiendo las condiciones de consistencia desarrolladas en capítulo

2, y de la función de partición de sistema, se llega a la relación

$$e^{2j_N} = \frac{z-2}{z+2} \quad (2)$$

donde z es el número de vecinos, y $j_N = J/kT_N$. Para el Y_2BaCuO_5 , donde la coordinación es cuádruple,

$$\frac{kT_N}{|J|} = 1.82 \quad (3)$$

En particular, la susceptibilidad magnética para una red cuadrada ($z=4$) y $S=1/2$ en la región $T > T_N$, calculada a partir de la función de partición de pares (ec. (17), cap. 2) es

$$\chi_P(T) = \frac{C}{T} \frac{4}{e^{-2j+3-6j}} \quad (4)$$

donde C es la constante de Curie para $S=1/2$, y $j=J/k$. El ajuste resultante se muestra en la figura 10. Los parámetros libres son C y J/k , y el mejor ajuste se realizó con $C_{exp}=0.425(3)$ emu.K/mol y $J/k=-24.7(3)$ K. El valor de la constante de Curie coincide con el esperado $C_{\infty}=0.426$ emu.K/mol para $S=1/2$ y $g_{eff}=2.13$.

El modelo de pares de Oguchi permite explicar el origen del ancho máximo de la susceptibilidad magnética en Y_2BaCuO_5 con la inclusión de las correlaciones de corto alcance, ignoradas en la aproximación de Weiss. La constante de intercambio obtenida conduce sin embargo, según la relación (3), a un valor de $T_N \approx 49$ K, cercano a $|\Theta|=56$ K del ajuste Curie-Weiss. Esto confirma que la aproximación de Oguchi es sólo un primer refinamiento al campo medio de Weiss en Y_2BaCuO_5 , al incluir explícitamente un entorno (muy simplificado) de los iones Cu^{+2} . Dada esta simplificación en el entorno escogido, la importancia de los resultados obtenidos en esta aproximación no reside tanto en su validez cuantitativa, como en su utilidad para mostrar claramente uno de los mecanismos relevantes que describen el magnetismo en Y_2BaCuO_5 : las interacciones de

corto alcance, que provocan el ancho máximo en $T \approx 30\text{K}$.

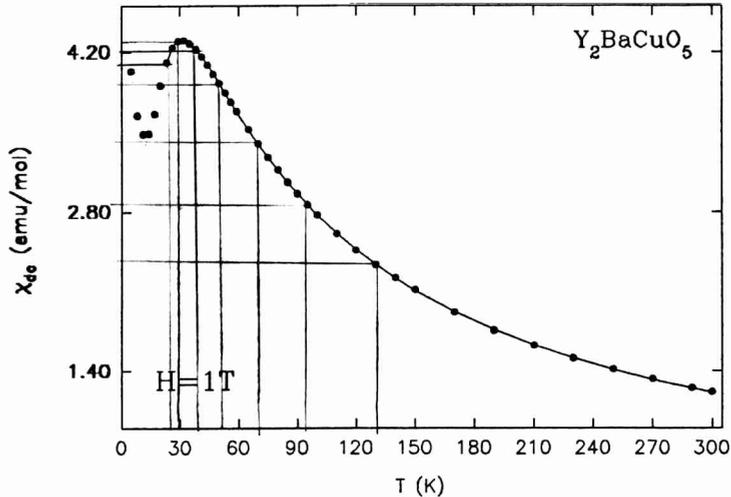


Figura 10.

Ajuste de $\chi_{dc}(T)$ medido a $H=1\text{T}$, según la ecuación (4). El valor obtenido del ajuste es $J/k=-24.7(3)\text{K}$.

3.5.B. Desarrollos en Serie de Alta Temperatura (DSAT).

Si agrupamos, dentro de la enorme cantidad de sistemas investigados en la literatura, los diferentes compuestos según el modelo al que respondan, podemos observar que los compuestos que contienen Cu como átomo magnético son casi siempre buenos ejemplos de comportamientos de tipo Heisenberg [CAR78], aún cuando no se encuentren en sitios de alta simetría (por ej. octaédrica). Como se mencionó en el capítulo 2, toda la información cuantitativa obtenida hasta la fecha para los modelos de Heisenberg de *cualquier* dimensión proviene de estos desarrollos en serie, junto con la teoría de ondas de spin.

Dadas las limitaciones en las técnicas de campo medio encontradas más arriba, particularmente en el manejo de las interacciones de corto alcance que se manifiestan para Y_2BaCuO_5 , hemos realizado una aproximación adicional al problema de determinar el modelo correspondiente a nuestro sistema mediante el uso de los DSAT para sistemas Ising, Heisenberg y XY con $d=1; 2$ y 3 existentes en la literatura [RUS74, DOM74, STA74]. Evidentemente, cualquier intento de ajustar nuestros datos de susceptibilidad con cualesquiera de los modelos para $d=3$ conducirá a un resultado pobre, ya que los datos del Y_2BaCuO_5 no muestran el pico agudo

característico de un sistema tridimensional. Pero para sistemas Ising $d=1$ y Heisenberg con $d=1$ y 2, que poseen orden de largo alcance sólo a $T=0$, las diferencias son más sutiles y por tanto deben intentarse los ajustes. De acuerdo al capítulo 2, la expresión de estas series para la susceptibilidad es

$$\chi(T) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{J}{kT}\right)^n \quad (5)$$

donde los coeficientes a_n se calculan mediante técnicas de conteo de gráficos múltiplemente conectados [MAR74], y cuyo único parámetro libre es $j=J/k$. Es de esperar que para un FM, la serie tenga una singularidad en T_c , ya que $\chi(T)$ diverge a esta temperatura. En el caso AFM la serie no posee singularidades (para $T>0$), ya que $\chi(T)$ no diverge en T_N , por lo que se utiliza el desarrollo de la susceptibilidad oscilante χ' para determinar el radio de convergencia [RUS74].

Existe una gran cantidad de modelos 1D y 2D cuyos desarrollos en serie se conocen, tanto para $J>0$ como para $J<0$. El número de términos calculados difiere según cada modelo y coordinación, y en particular para los casos AFM, con términos de ambos signos en la serie, la convergencia debe ser analizada con cuidado en cada caso. Para el Y_2BaCuO_3 , hemos intentado ajustes con aquellos modelos más probables de reproducir los datos de nuestro sistema sobre bases físicas. Así, hemos intentado, entre otros sistemas, el ajuste de los datos a cadenas Ising y Heisenberg (FM y AFM), sistemas 2D Ising y Heisenberg de coordinación triangular, cuadrada, 'honeycomb', FM y AFM, entre otros. El mejor de los ajustes obtenidos corresponde al desarrollo de una red cuadrada ($z=4$) AFM de Heisenberg [LIN70], y se muestra en la figura 11. El valor de la constante de intercambio $J/k=-15.9(1)K$, es similar al encontrado previamente por Ong [ONG88] en este sistema. Este valor de la constante de intercambio debe compararse con el obtenido mediante los ajustes de Curie-Weiss y de Oguchi, como se muestra en la Tabla 1. Los valores de J/k , y del campo de intercambio que se obtiene de la relación

$$H_E = \frac{2z|J|S}{g\mu_B} \quad (6)$$

forman una secuencia decreciente. Debe notarse que el valor de J/k se obtiene en el caso del modelo Curie-Weiss de la región de altas temperaturas, mientras que el modelo DSAT depende también de la región de T cercana a $T(\chi_{max})$, donde las correlaciones de corto alcance son importantes. Si se tiene en cuenta la multiplicidad de posibles caminos de intercambio entre Cu^{2+} en la estructura del Y_2BaCuO_3 , estas diferencias entre los modelos de pares y DSAT pueden explicarse suponiendo contribuciones de importancia de vecinos más lejanos que los primeros entre iones Cu^{2+} .

De Jongh y Miedema han sugerido que la caracterización de un sistema magnético de baja dimensionalidad debe realizarse a través de la comparación de ciertos parámetros característicos con los resultados experimentales. En particular propusieron [JON74] utilizar como parámetro el valor $\chi_{\text{máx}}$, en reemplazo de $T(\chi_{\text{máx}})$, sobre la base de que el primero puede ser obtenido con mayor precisión a partir de los términos conocidos de las series, y con menor error experimental que el segundo. La Tabla 2, tomada de ref. [JON74], muestra una lista de los parámetros característicos de un sistema Heisenberg AFM de coordinación cuadrada, junto con los valores calculados para el Y_2BaCuO_5 . Estos parámetros coinciden dentro del 5%, lo que indica que este modelo es una descripción apropiada de nuestro sistema.

Lines [LIN70] ha argumentado que, dado que en un sistema bidimensional un ordenamiento estable de largo alcance puede ser logrado sólo en presencia de algún grado de anisotropía,

	J/k (K)	H_E (T)
Weiss	-28.3(3)	79.0(5)
Oguchi	-24.7(3)	69.0(5)
DSAT	-15.9(1)	44.5(2)

Tabla 1 Constantes y campos de intercambio para Y_2BaCuO_5 , según los diferentes modelos utilizados para $S=1/2$ y coordinación cuadrada $z=4$.

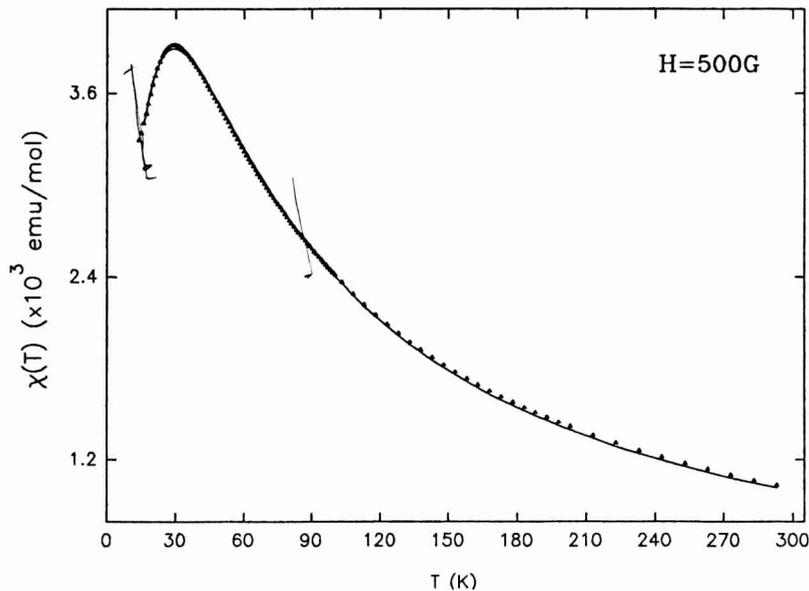


Figura 11. Ajuste de $\chi_{\text{dc}}(T)$ medido a $H=50\text{mT}$, según la ecuación (5), con los coeficientes a_n correspondientes a una red AFM cuadrada ($z=4$), de $S=1/2$ [LIN70]..

cualquier cálculo confiable de T_N deberá incluir dicha anisotropía como parte fundamental del

cálculo. Esto muestra claramente que no puede ser posible una relación excluyente entre J y T_N , que no contenga términos adicionales (presumiblemente complejos) de anisotropía magnética. Este autor ha sugerido que en ausencia de un tal modelo, $T(\chi_{\max})$ debe reemplazar a T_N como la magnitud observable con mayor exactitud y más íntimamente relacionada con el parámetro de intercambio J . La relación buscada para el caso de una red cuadrada proviene del cálculo de los coeficientes DSAT de Lines [LIN70], extendida para diferentes valores de spin S . A partir de estos resultados, y graficando $Ng^2\mu_B^2/\chi J$ como función de $kT/JS(S+1)$, para distintos S se obtiene la relación

$$\frac{kT(\chi_{\max})}{J} = 1.12 S(S+1) + 0.10 \quad (7)$$

con un error estimado en un 5%. Para $S = 1/2$, el miembro derecho toma el valor 0.94, lo que arroja un valor de $J/k = 15.4K$, casi coincidente con el obtenido directamente del ajuste de la susceptibilidad del Y_2BaCuO_5 .

Las figuras 2 y 6 muestran claramente que el sistema Y_2BaCuO_5 posee máximos anchos tanto en χ como en C_p , con contribuciones apreciables aún bien por encima de estos máximos. Este comportamiento de baja dimensionalidad magnética, concuerda con el predicho según un modelo AFM Heisenberg 2D de coordinación cuadrada.

	Heis. AFM	Y_2BaCuO_5
$kT(\chi_{\max})/JS(S+1)$	2.53	2.50(1)
$\chi_{\max}T(\chi_{\max})/C$	0.356	0.349(1)
$\chi_{\max}J/N \mu_B^2 g^2$	0.0469	0.0436(2)

Tabla 2

Parámetros característicos calculados para un antiferromagneto de Heisenberg-2D de coordinación cuadrada (ref. [JON74]), junto a los correspondientes valores medidos para Y_2BaCuO_5 .

Fisher [FIS62] ha establecido la relación entre el calor específico (magnético) y la susceptibilidad magnética para un antiferromagneto.

Este autor mostró que a lo largo del eje de ordenamiento del sistema, la susceptibilidad magnética χ_1 está relacionada con la capacidad calorífica magnética por la expresión

$$C_M(T) = A \frac{d(T \cdot \chi_1(T))}{dT} \quad (8)$$

donde A es una función que varía suavemente con T. En la figura 12 se muestra la contribución magnética C_M , junto con la derivada $d(\chi \cdot T)/dT$ en la región de $T \approx 20K$ para el Y_2BaCuO_5 . Se puede ver que ambas curvas tienen

formas similares, con máximos en $T_{\max}(C_M) = 18.5(5)K$ y $T_{\max}(\chi \cdot T) = T_1 = 21(1)K$. Las diferencias observadas entre ambas curvas de la fig. 12 podrían deberse a que la ec. (8) está planteada sólo para la componente de χ paralela al campo externo (χ_1), mientras que en nuestras muestras policristalinas, es inevitable la contribución de la componente perpendicular de la susceptibilidad (χ_2), que al tener diferente dependencia en T, modifica la concavidad de la curva $\chi(T)$.

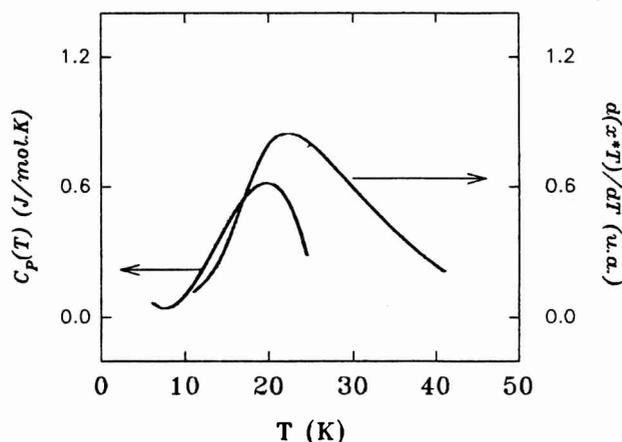


Figura 12. Comparación entre las curvas $C_M(T)$ y $d(\chi \cdot T)/dT$.

3.5.C. Metamagnetismo en Y_2BaCuO_5 .

El pico observado en la susceptibilidad H/M para $T \approx 11K$ (figura 7), cuya amplitud depende del campo aplicado, implica que el cambio de la magnetización ΔM asociado es independiente del campo externo. El mismo fenómeno se manifiesta en la figura 8 con desviaciones de la linealidad de las isothermas M vs. H para $T < 12.5K$, en la región $H \approx 1.0T$. A la misma temperatura, $T \approx 11K$, existe un pequeño lomo en la capacidad calorífica mostrado en la figura 6, que ha sido también observado en mediciones previas de $C_p(T)$ en Y_2BaCuO_5 , por Burriel y col. [BUR92] y por Gros y col. [GRO92], si bien no se discute su origen. Este comportamiento "anómalo", tanto en la capacidad calorífica como en la susceptibilidad, ocurren para $T = 11K$ y $H \approx 1T$. La desaparición del pico en la magnetización del sistema para $H > 1T$, indica que esta "anomalía" está asociada a algún proceso de reordenamiento de los iones Cu^{2+} que compite con el campo. Diferentes mediciones de espectroscopía óptica en $(Er^{3+})-Y_2BaCuO_5$, [AGL88], en donde se utiliza el desdoblamiento de las líneas correspondientes a la sonda Er^{3+} para detectar la aparición de campos

campos magnéticos, indican la coexistencia de dominios de dos fases diferentes. A partir de la evolución del desdoblamiento Δv en $T \approx 12\text{K}$, Agladze y colaboradores han sugerido que a esta temperatura existe una reorientación de los spins del sistema. Estas reorientaciones se observan también en otros $R_2\text{BaCuO}_5$ [PAU92, POP90].

Este tipo de comportamiento metamagnético ha sido hallado en gran cantidad de sistemas similares, como $R_2\text{CuO}_4$ [ROU93], $R_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [KAZ90] e inclusive para $R_2\text{BaCuO}_5$ con $R=\text{Dy}$. En particular, el metamagnetismo del sistema de iones Cu^{+2} se ha observado en Y_2CuO_4 [ROU93] e $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [KAZ90], con campos críticos H_c que varían entre 0.4 y 1.6 Tesla. Si bien las estructuras de estos compuestos difieren de la correspondiente a Y_2BaCuO_5 , en todas ellas pueden identificarse estructuras planares como origen de las propiedades magnéticas. Esto sugiere que es posible suponer mecanismos similares de acoplamiento magnético en todos ellos, relacionados con las anisotropías del ión o de las interacciones de intercambio en las estructuras planares Cu-O.

Es interesante notar que, para $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, la temperatura de reorientación reportada es $T=11\text{K}$, coincidente con nuestros datos en Y_2BaCuO_5 . En el sistema Y_2CuO_4 , en cambio, la temperatura de ordenamiento inter-planar es de $T_N=240\text{K}$. La diferencia en T_N y en las constantes de intercambio J_1 entre Y_2CuO_4 e Y_2BaCuO_5 , están asociadas al aislamiento de los Cu^{+2} en Y_2BaCuO_5 . En efecto, mientras que en Y_2CuO_4 la existencia de planos CuO_2 bien definidos implica caminos donde media un sólo oxígeno (Cu-O-Cu), en Y_2BaCuO_5 los caminos de intercambio más cortos están mediados por dos oxígenos (Cu-O-O-Cu) [BUT93]. Estas diferencias estructurales determinan las diferentes energías involucradas para Y_2CuO_4 ($J_1 \approx 1500\text{K}$) y para Y_2BaCuO_5 ($J_1 \approx 15\text{K}$).

Teniendo en cuenta el análisis comparativo de las propiedades estructurales y magnéticas presentado, los resultados de este capítulo sugieren un modelo de planos CuO, ordenados AFM, cuyo comportamiento metamagnético está descrito por temperaturas y campos de reordenamiento estimados en $T_R \approx 11\text{K}$ y $H_c \approx 1\text{T}$. Este reordenamiento del sistema podría estar originado, como se ha observado claramente en cupratos similares, en la existencia de momentos magnéticos netos de los planos Cu-O debido a su vez a interacciones anisotrópicas dentro de dichos planos. La falta de muestras monocristalinas impide una determinación categórica de estos mecanismos, ya que la fracción responsable del salto en la magnetización corresponde a los dominios cuyos planos de Cu estén paralelos al campo externo. El estudio en monocristales permitiría, a su vez, la determinación de dichos planos CuO, así como la estimación de los momentos netos de los planos y la constante de acoplamiento interplanar J_{\perp} .

3.6. Conclusiones.

En este capítulo hemos analizado el comportamiento magnético del Y_2BaCuO_5 , mostrando que

los parámetros característicos de este sistema se corresponden, con gran aproximación, con un modelo de Heisenberg AFM 2D de coordinación cuadrada. Hemos estimado la constante de intercambio del sistema según distintas aproximaciones, y encontramos que los valores convergen al valor $J/k = -15.9(1)K$. Las mediciones de $C_p(T)$ y $\chi(T)$ indican un reordenamiento de los Cu^{+2} a $T \approx 11K$, debido probablemente a la transición metamagnética de los planos Cu-O que forman el sistema, con un campo crítico estimado $H_c \approx 1T$. Correspondientemente, se observan correlaciones de corto alcance que persisten por sobre esta temperatura.

En ausencia de muestras monocristalinas, que permitan mediciones en las diferentes orientaciones relativas a los ejes de la red, es imposible obtener evidencia contundente de los rasgos característicos de un sistema anisotrópico como el propuesto aquí: el salto esperado en la curva M vs. H debe observarse en la dirección *paralela* a los planos magnéticos; los ciclos de histéresis se maximizan para estas orientaciones, la medición de la componente ferromagnética de los planos es función de la orientación de la muestra, etc.

Si se intenta modelizar con mayor detalle a partir de las muestras policristalinas utilizadas en esta tesis, se correrá el riesgo de especular excesivamente. Sin embargo, las similitudes entre el Y_2BaCuO_5 , y otros cupratos ya mencionadas, sugieren que el comportamiento de tipo 2D y las interacciones asimétricas de tipo Dzyaloshinski-Moriya, observadas claramente en sistemas como $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2CuO_4 , $Y_2Cu_2O_5$ y otros similares, son las mismas que originan el comportamiento observado en Y_2BaCuO_5 .

" Ch'iu, deja tu dogmatismo y tu falso conocimiento y entonces serás de veras un hombre superior... ¿No estás cansado? ¿Tu fuerza es similar a tu empresa? "

Lao-lai-tzu

Chuang-tzu, Cap. XXVI

Capítulo 4

MAGNETISMO DE LA RED R:



(R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)

4.1. Introducción.

Del mismo modo que la presencia del ion Y^{+3} diamagnético en el sistema Y_2BaCuO_5 , posibilita el estudio directo de las interacciones Cu-Cu (cap. 3), los compuestos isomorfos R_2BaZnO_5 son sistemas apropiados para la investigación de las interacciones R-R. En efecto, dado que el sistema R_2BaZnO_5 cristaliza en el mismo grupo espacial que el R_2BaCuO_5 ($Pnma$), es posible el estudio directo de las interacciones R-R ya que la presencia del ion Zn^{+2} diamagnético no perturba el magnetismo de la subred R. Esto permitirá posteriormente realizar un análisis comparativo de los sistemas Y_2BaCuO_5 , R_2BaZnO_5 y R_2BaCuO_5 , del cual se podrá obtener información sobre las interacciones R-Cu, como se hará en el capítulo 5.

Los antecedentes existentes en la literatura sobre los sistemas R_2BaZnO_5 , comienzan con los trabajos de C. Michel y B. Raveau, quienes por primera vez sintetizaron y caracterizaron estructuralmente las series R_2BaZnO_5 , [MIC81, 82A, 82B, 83], sin abordar el estudio del magnetismo en estas fases. Con posterioridad, el grupo de Sáez-Puche y col. [SAE94] realizó mediciones de susceptibilidad magnética en Dy_2BaZnO_5 , mostrando que el sistema no presenta orden de largo alcance en el rango de temperaturas $4.2K \leq T$. En este trabajo se reporta un valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss, Θ , que atribuyen al desdoblamiento del estado fundamental del Dy^{+3} ($^6H_{15/2}$) por el campo cristalino. A partir de estas observaciones se sugiere que el orden AFM de largo alcance de la red de Dy observado en Dy_2BaCuO_5 , es causado por la subred de iones Cu^{+2} .

La determinación del tipo de interacciones de acoplamiento *intra*-subred R-R, junto con los resultados hallados para la subred de Cu (capítulo 3) son el punto de partida para cualquier intento de modelizar la interacción R-Cu en $Pnma$ - R_2BaCuO_5 . En particular, hipótesis como la mencionada más arriba respecto al ordenamiento en Dy_2BaCuO_5 , deben verificarse para otros R^{+3} si han de ser generalizadas, o bien tomadas como particularidades de una tierra rara.

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos a partir de mediciones de magnetización y RPE en R_2BaZnO_5 con $R=Gd, Sm, Dy, Eu$ y Ho . Se discutirán los distintos comportamientos magnéticos, y en el capítulo 5 se compararán éstos con los resultados del sistema R_2BaCuO_5 . En particular se mostrará que en el sistema Gd_2BaZnO_5 , las interacciones R-R son suficientemente fuertes para ordenar el sistema antiferromagnéticamente, aún en ausencia de iones M magnéticos.

4.2. Preparación de muestras.

La preparación de las muestras sobre las que trata este capítulo ha seguido las líneas

generales que se detallan en el apéndice A. Como parte de la puesta a punto de las obtenciones, se fabricaron muestras tanto por reacción sólida como por vía húmeda. En las preparaciones mediante disolución en HNO₃, hemos detectado en forma sistemática segregación de fases R₂O₃ (\approx 5-10%) y, en menor proporción, ZnO (\approx 1-4%). Estas fases espurias aparecen independientemente de las temperaturas y tiempos de calcinado en los pasos intermedios. Hemos atribuido este exceso de fases al proceso de evaporación de la solución de HNO₃, ya que probablemente en este paso se induzca la evaporación parcial de los iones CO₃⁻ de la solución, dejando el barro residual con exceso de los otros dos reactivos. En contraste, las muestras preparadas por reacción sólida no mostraron presencia de reactivos sin reaccionar, por lo que fueron éstas las utilizadas finalmente en las mediciones de este capítulo.

4.3. Resultados.

Los datos estructurales obtenidos de la difracción de rayos X indicaron en todos los casos sistemas monofásicos, pertenecientes al grupo espacial Pnma, de acuerdo con determinaciones previas en estos sistemas [MIC83]. A continuación se presentan los resultados para los diferentes R³⁺ estudiados, agrupándolos en función de las similitudes en el comportamiento magnético en 1) Gd; 2) Dy-Ho y 3) Eu-Sm.

Compuesto	μ_{exp}	μ_{Hund}	μ_{VV}	Θ (K)
Sm ₂ BaZnO ₅	0.30(4)	0.84	1.60	-1.3(1)
Eu ₂ BaZnO ₅	4.2(1)	0	3.45	--
Gd ₂ BaZnO ₅	8.00(1)	7.94	7.94	-15.9(3)
Dy ₂ BaZnO ₅	10.83(1)	10.65	10.6	-15.0(6)
Ho ₂ BaZnO ₅	10.45(6)	10.61	10.6	-6.0(3)

Tabla 1: Parámetros de campo medio la curva $\chi(T)$ vs. T para R₂BaMO₅. Para comparación se muestran los momentos efectivos, en magnetones de Bohr μ_B , calculados suponiendo: a) intervalos de energía de los multipletes $\Delta E > kT$ (μ_{Hund}); y b) intervalos $\Delta E \approx kT$ según Van Vleck (μ_{VV}).

4.3.A. R = Gd.

La figura 1 muestra los datos de susceptibilidad magnética del $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, tomados con $H=50\text{mT}$. Puede verse un pico a $T_N=2.3(1)\text{K}$, correspondiente al ordenamiento de largo alcance de los iones Gd^{+3} . La curva sigue una ley de Curie-Weiss, con parámetros $C=16.00(5)\text{emu}\cdot\text{K}/\text{mol}$ y $\Theta=-15.9(3)\text{K}$ (Tabla 1). Utilizando estos parámetros, y los valores $S=7/2$ y $g=1.991$ del ion Gd^{+3} libre, el valor calculado del momento efectivo es $\mu_{\text{eff}}=8.00(1)\mu_B$, cercano al valor esperado para el ion libre $\mu_{\text{eff}}=7.94\mu_B$. Dado que el efecto del campo cristalino sobre el estado fundamental $^8S_{7/2}$ del ion Gd^{+3} puede considerarse despreciable, el valor negativo de Θ debe ser considerado como indicación de interacciones AFM que operan en el sistema.

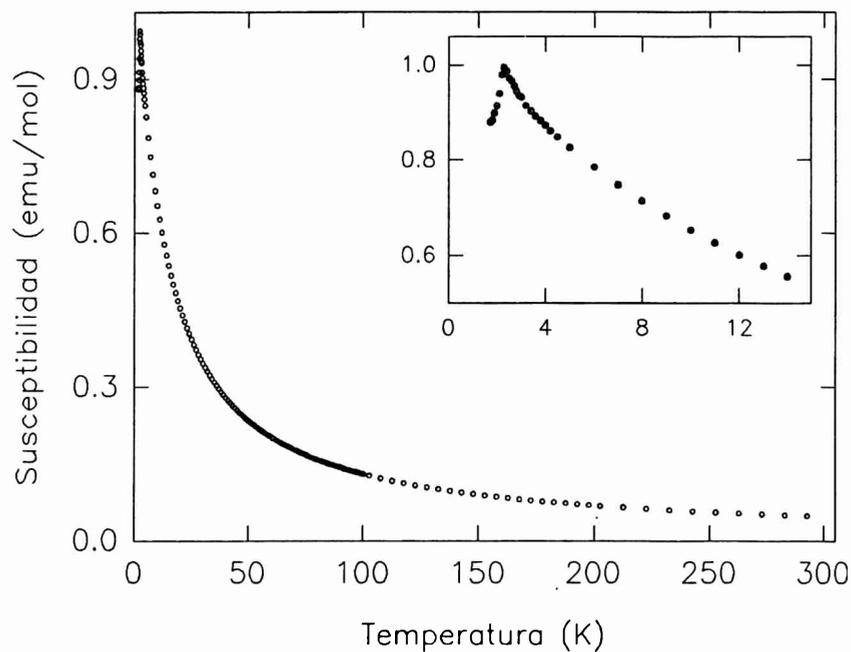


Figura 1:
Curva $\chi(T)$ vs. T para $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, con $H=50\text{mT}$. El inserto muestra el pico de transición antiferromagnética, en $T_N=2.3(1)\text{K}$.

Las medidas de RPE realizadas en bandas X y Q en el rango $0 \leq H \leq 1.4\text{T}$, para $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, muestran la existencia de una única línea ancha asociada a la resonancia del Gd^{+3} , centrada en $g=1.99(2)$ y cuyo ancho de línea a temperatura ambiente es $\Delta H_{\text{pp}}=260(10)\text{mT}$. La figura 2 muestra la evolución de ΔH_{pp} vs. temperatura en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$. Puede verse en la figura que $\Delta H_{\text{pp}}(T)$ crece lentamente al decrecer la temperatura, siguiendo aproximadamente una ley de tipo $\Delta H_{\text{pp}}(T) \propto \Delta H_{\text{pp}}(\infty)/T\chi(T)$, comúnmente observada en sistemas con alto valor del cociente Θ/T_N [DOR74, CAU91] (en este caso, $\Theta/T_N(\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5)=6.9$).

En la región de bajas temperaturas ($T \leq 10\text{K}$), comienza a cumplirse la condición de "línea

ancha", es decir que $\Delta H_{pp} \approx H_r$, donde H_r es el campo de resonancia. En este régimen, es necesario corregir los valores de los parámetros de la línea por la presencia de la componente simétrica, en campos negativos, del espectro RPE. Los datos corregidos son los que se muestran en la fig 2.

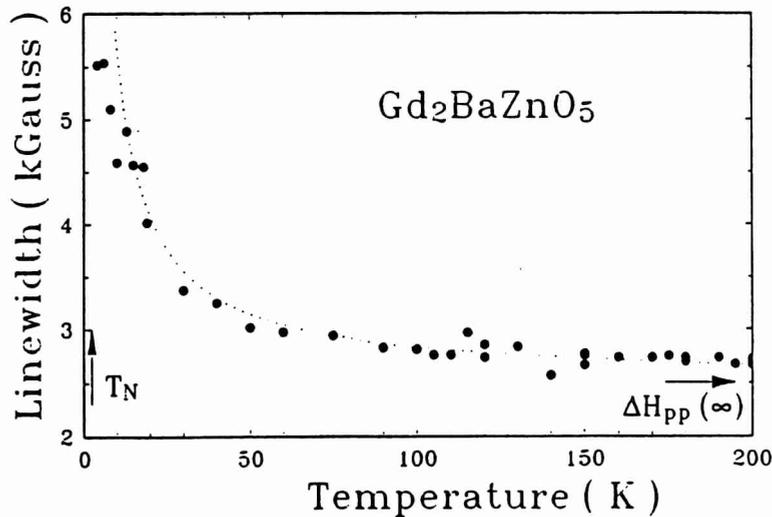


Figura 2.

Variación del ancho de línea RPE, ΔH_{pp} , con la temperatura. La línea punteada corresponde a la función $\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}(\infty)/T\chi(T)$.

4.3.B. R = Dy , Ho.

La figura 3 muestra la susceptibilidad magnética de los compuestos Dy₂BaZnO₅ y Ho₂BaZnO₅, para $1.8\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$, con $H=50\text{mT}$. A diferencia del Gd₂BaZnO₅, estos compuestos no muestran orden de largo alcance por encima de $T=1.8\text{K}$. Puede verse (inserto de la fig. 3) que en la región $T > 50\text{K}$, las curvas χ^{-1} vs. T tienen un comportamiento lineal. En ambos casos, se repitieron las medidas para $H=0.3T$, obteniendo curvas coincidentes dentro del error experimental a las de $H=50\text{mT}$. El ajuste de χ^{-1} vs. T con una función de Curie-Weiss arroja los valores de la Tabla 1. En ambos casos, las temperaturas de Curie son negativas, y similares a la encontrada en Gd₂BaZnO₅. Se observa además una marcada desviación del producto $\chi(T) \cdot T$ para $T \approx 10\text{K}$ (figura 4), similar a la que presenta el Gd₂BaZnO₅, cerca de la transición AFM. La comparación indica que estos valores de Θ están determinados principalmente por las interacciones AFM presentes, con probables contribuciones menores del campo cristalino sobre los estados fundamentales para Dy⁺³ y Ho⁺³.

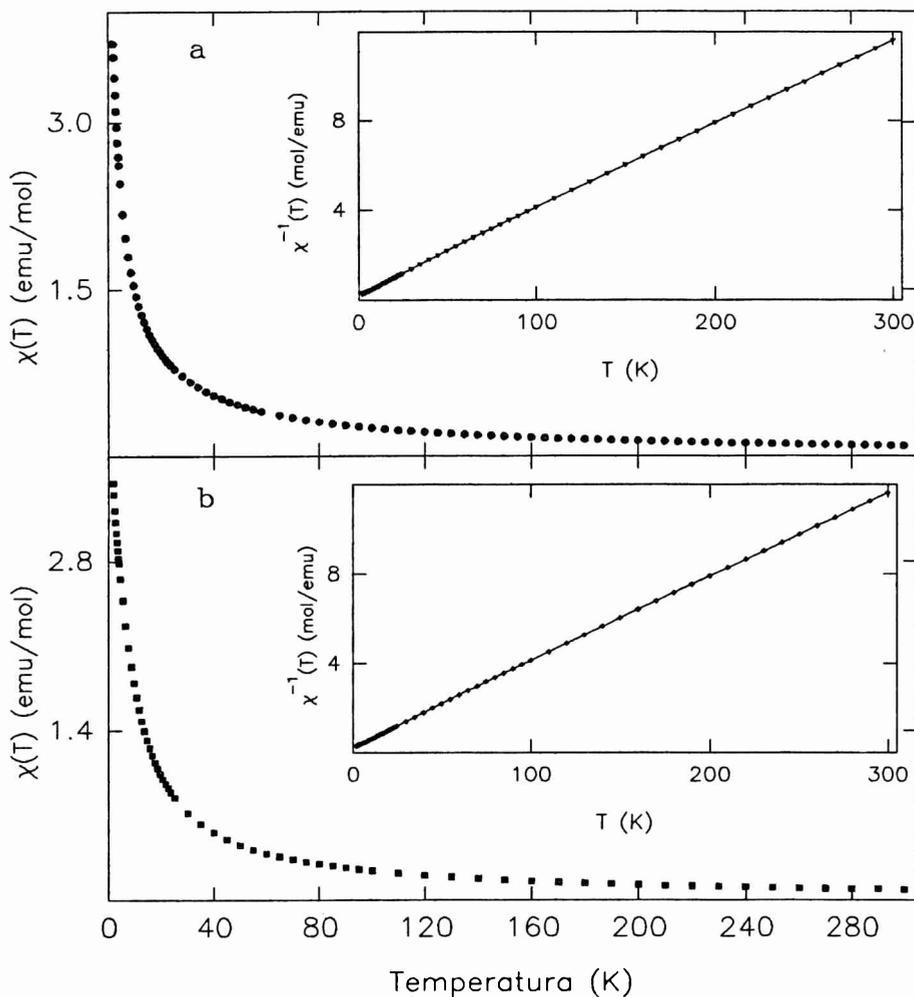


Figura 3.

Susceptibilidad magnética vs. T para (a) Dy_2BaZnO_5 y (b) Ho_2BaZnO_5 , con $H=50mT$. En los insertos se muestra la inversa $\chi^{-1}(T)$ junto con el ajuste C-W (línea sólida).

Dado que una eventual temperatura de orden estaría por debajo de $T \leq 1.7K$, la relación $\frac{T_N}{|\Theta|} \geq 8$ para Dy^{+3} y Ho^{+3} indicaría un alto grado de frustración magnética de las interacciones R-R.

Los momentos efectivos μ_{exp} encontrados para Dy^{+3} y Ho^{+3} en R_2BaZnO_5 (Tabla 1) coinciden con resultados previos reportados en $R_2Cu_2O_5$ [SAE94, SEA89] y en $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ [KAZ90, GAN89]. Ambos valores corresponden a los calculados dentro del esquema de acoplamiento L-S de Russell-Saunders (μ_{Hund}), suponiendo que la energía entre los distintos estados excitados del multiplete electrónico es mucho mayor que kT a temperatura ambiente. Se muestra también en la

Tabla 1 los valores obtenidos del cálculo más preciso realizado por Van Vleck (μ_{VV}) [VAN65], que coinciden para Ho^{+3} y Dy^{+3} .

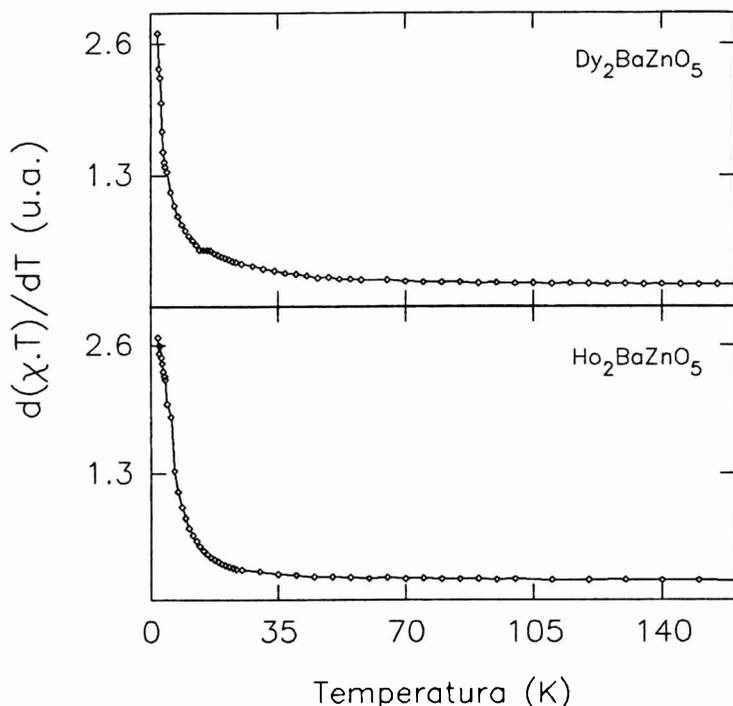


Figura 4. Derivada $d(\chi \cdot T)/dT$ vs. T para $\text{Dy}_2\text{BaZnO}_5$ y $\text{Ho}_2\text{BaZnO}_5$. La línea de trazo continuo es sólo para guía visual.

4.3.C. R = Eu , Sm.

La figura 5 muestra la susceptibilidad magnética molar del $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$. La forma de esta curva es característica de un paramagneto de Van Vleck [VAN65], observándose que χ tiene un valor constante (independiente de T) en la región de bajas temperaturas, y decrece para temperaturas aproximadas de $T \geq 100\text{K}$.

Van Vleck ha mostrado que, si se supone la condición de acoplamiento de Russell-Saunders, la expresión para los niveles de energía W_J del multiplete electrónico está dada por [VAN65]

$$W_J = \frac{\lambda}{2} J(J+1) + A \quad (1)$$

donde λ es la constante de acoplamiento spin-órbita, y A es una constante independiente de J . La ec. (1) implica que los niveles del multiplete no están equiespaciados, sino que la energía entre dos niveles consecutivos J y $J+1$ es $\lambda(J+1)$. En Eu^{+3} , donde la multiplicidad de estados $(2S+1)$ es grande, y los valores de S y L similares conllevan un valor pequeño de $J_{\min} = |L - S|$, la separación

entre los estados fundamental ($J=0$) y primero excitado ($J=1$) es sólo $1/21$ del ancho total del multiplete. De este modo la aproximación utilizada comúnmente, que supone los intervalos del multiplete $\Delta E \gg kT$, deja de ser válida y es necesario considerar las contribuciones de todos los niveles de energía a χ . A partir de estos niveles, la susceptibilidad calculada por mol de Eu^{+3} es

$$\chi(\text{Eu}^{+3}) = \frac{C}{T} \frac{\frac{24}{\gamma} + (13.5 - \frac{3}{2\gamma}) e^{-\gamma} + (67.5 - \frac{5}{2\gamma}) e^{-3\gamma} + (189 - \frac{7}{2\gamma}) e^{-6\gamma} + \dots}{1 + 3e^{-\gamma} + 5e^{-3\gamma} + 7e^{-6\gamma} + \dots} \quad (2)$$

donde $C = \frac{N_A \mu_B^2}{3k}$, siendo N_A = número de Avogadro, μ_B el magnetón de Bohr; y γ es la $1/21$ parte del cociente entre el ancho total (en energías) del multiplete y la energía térmica kT , es decir $\gamma = \lambda/kT$. Para $T < 100\text{K}$, el estado fundamental no magnético (7F_0) del ion Eu^{+3} es el único que está poblado, y la susceptibilidad se torna independiente de T . Como los estados excitados 7F_i están suficientemente próximos al fundamental para poblarse térmicamente ($kT \approx 207\text{cm}^{-1}$ para $T = 300\text{K}$), para $T > 100\text{K}$ el comportamiento es de tipo C-W.

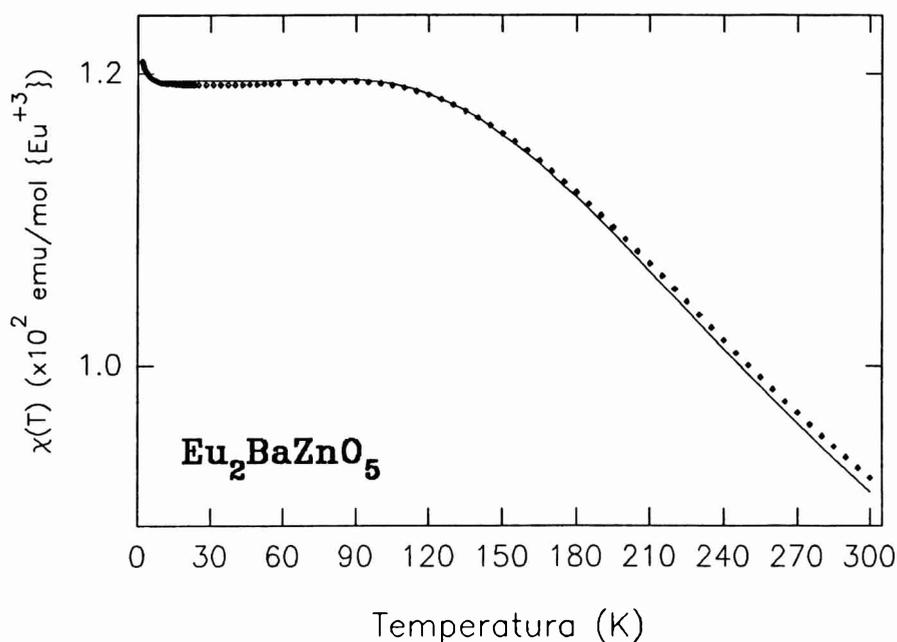


Figura 5.

Curva $\chi(T)$ vs. T para $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ con $H=50\text{mT}$. La línea de trazo continuo es el ajuste según la ecuación 2.

El ajuste de la ec. (2) a la curva experimental se muestra en la fig. 5 en trazo continuo. Puede verse que el acuerdo de los datos experimentales con la curva teórica es excelente para un valor de $\lambda = 531(2)\text{K}$ ($\approx 369\text{cm}^{-1}$). Este valor es coincidente con el reportado para EuAlO_3 ($=451\text{K}$) [HOL69], y un $\approx 20\%$ mayor que el encontrado en monocristales de Eu_2CuO_4 ($=436\text{K}$) [TOV89]. Dado la energía del primer estado excitado respecto del fundamental es λ , puede verse que los estados superiores comenzarán a poblarse para temperaturas próximas a la temperatura ambiente, y siendo éstos magnéticos, la curva χ vs. T tendrá un comportamiento de tipo Curie. Para temperaturas suficientemente bajas, sólo el estado (no magnético) fundamental está poblado, y la susceptibilidad se torna independiente de T .

$\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$,

La susceptibilidad magnética del $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$, se muestra en la figura 6. Para $T < 100\text{K}$, el sistema presenta comportamiento tipo Curie-Weiss, proveniente de la contribución magnética del estado fundamental ${}^6H_{5/2}$, el único poblado a bajas temperaturas.

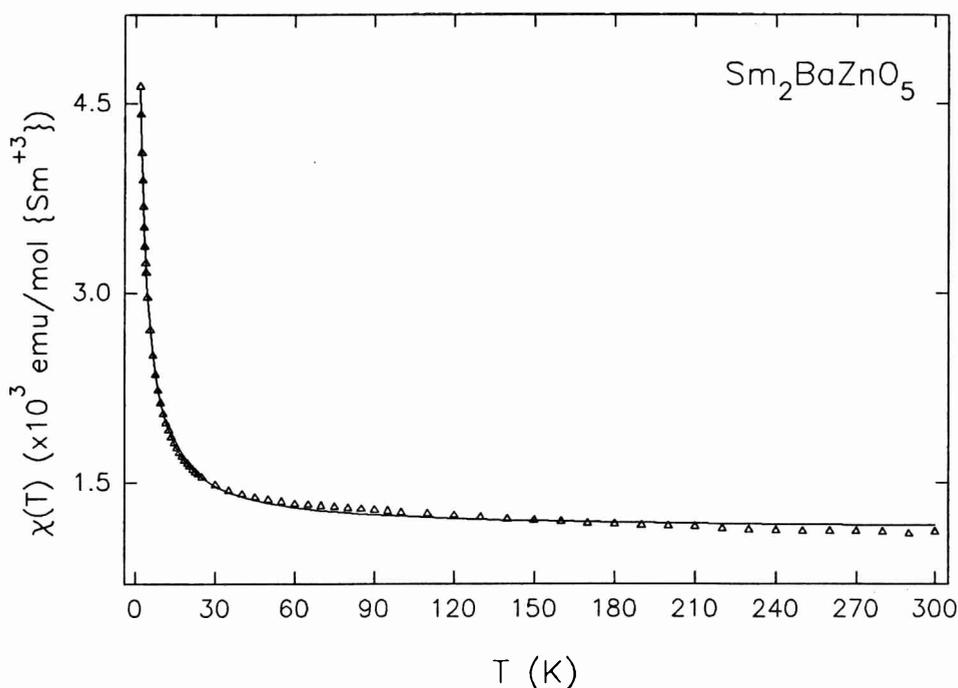


Figura 6.

Curva $\chi(T)$ vs. T para $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$ con $H=50\text{mT}$. La línea de trazo continuo es el ajuste según la ecuación 3.

La situación en el caso del Sm^{+3} es similar a la vista en Eu^{+3} , ya que el cociente de energías del primer estado excitado ($J=7/2$) y el ancho total del multiplete es sólo 7/55, por lo que a temperaturas $\approx 100\text{K}$ la contribución a $\chi(T)$ debida al acoplamiento entre los estados $J=5/2$ y $J=7/2$ deja de ser despreciable. En la aproximación Russell-Saunders, estas contribuciones a $\chi(T)$ vienen dadas por [SEA89, VAN65]

$$\chi(\text{Sm}^{+3}) = N_A \left[\frac{\mu_{eff}^2}{3k_B(T-\Theta)} + \frac{20\mu_B^2}{7k_B\xi_E} \right] \quad (3)$$

donde $k_B\xi_B$ es la diferencia en energías entre los estados $J=5/2$ (fundamental) y $J=7/2$ (primero excitado). El resultado del ajuste a los datos experimentales arroja los valores $\mu_{eff}=0.30\mu_B$, $\Theta=-1.3(1)\text{K}$ y $\xi_B=951(4)\text{K}$, próximos a valores encontrados para Sm^{+3} en sistemas similares [SEA89, SAE89]. El valor de Θ hallado aquí concuerda con el hecho de que las interacciones AFM en estos sistemas son pequeñas. Seaman y col. [SEA89] han reportado un mayor valor para Θ ($\approx 8\text{K}$) en Sm_2CuO_4 , probablemente originado en las interacciones AFM de los iones Cu^{+2} .

Como se ve de la ecuación (3), el momento efectivo para el Sm^{+3} usualmente calculado como

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3\chi k(T-\Theta)}{N_A \mu_B^2}} \quad (4)$$

no resultará independiente de la temperatura. La curva μ_{eff} vs. T obtenida de (4) para $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$, se muestra en la figura 7, junto con los valores calculados por Van Vleck para el ion libre [VAN65]. Puede verse una marcada desviación hacia valores de μ_{eff} menores que los esperados para el ion libre, para $T < 150\text{K}$. Este comportamiento ha sido observado también en óxidos y sulfatos anhidros de Sm^{+3} [WIL26, FRE30, SAE83].

4.4. Los modelos.

De los datos presentados para la serie R_2BaZnO_5 , el hecho más importante está asociado a la existencia de orden de largo alcance para $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, que no se observa para los otros miembros de la serie. Es factible, en vista de la estructura cristalina común, que el tipo de interacción magnética Gd-Gd presente en el sistema $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, opere también en los isomorfos R_2BaZnO_5 .

campo cristalino es despreciable. Por otro lado, la Tabla 1 muestra que los valores Θ_{Gd} y Θ_{Dy} son casi coincidentes, y similares al valor Θ_{Ho} .

Teniendo en cuenta las diferentes configuraciones electrónicas en los estados fundamentales de los iones Gd^{+3} , Dy^{+3} y Ho^{+3} ($^8S_{7/2}$, $^6H_{15/2}$ y 5I_8 respectivamente), esta similitud entre Θ_{Gd} y los correspondientes Θ_{Dy} y Θ_{Ho} indica que las interacciones AFM son la principal contribución a estas magnitudes, si bien no pueden descartarse posibles contribuciones menores del campo cristalino en los dos últimos casos. Las curvas $d(\chi \cdot T)/dT$ observadas para Dy_2BaZnO_5 y Ho_2BaZnO_5 (figura 4), que para $T \approx 2K$ resultan casi divergentes, son similares a las de Gd_2BaZnO_5 , en la vecindad de T_N . Esto sugiere que también en estos sistemas puede existir una temperatura

de transición por debajo, y en la vecindad, de $T \approx 2K$. Si bien la hipótesis anterior deberá ser confirmada en experimentos a temperaturas de 3He , destacamos aquí que para el caso $R=Dy^{+3}$ el valor de $\Theta_{Dy} \approx \Theta_{Gd}$ hallado no puede ser atribuido a contribuciones del campo cristalino sobre el estado fundamental del Dy^{+3} , contrariamente a lo sugerido por Saez-Puche y colaboradores [SAE94].

Es interesante notar la correlación que existe entre las temperaturas de ordenamiento asignadas al sistema R en R_2BaCuO_5 , [LEV90, BUR92] y los datos para R_2BaZnO_5 , ya que, por ejemplo, las mayores temperaturas de orden registradas en R_2BaCuO_5 , corresponden al $R=Gd$ y Dy ($T_{N1} \approx 12K$ y $\approx 10K$ respectivamente), mientras que el Gd_2BaZnO_5 , es el único compuesto que presenta transición AFM a $T_N=2.3K$, y el Dy_2BaZnO_5 , muestra las mayores desviaciones que sugieren una transición por debajo de $T \approx 1.8K$.

En Gd_2BaZnO_5 , el pequeño valor de T_N respecto de la temperatura de Curie Θ indica que existen interacciones competitivas que generan un alto grado de frustración magnética. Esto está de acuerdo con la existencia de múltiples caminos de intercambio posibles entre iones Gd^{+3} , como se desprende del análisis de la estructura cristalina. Por otro lado, pese a que la existencia de la subred Cu^{+2} magnética *no es esencial* para inducir el ordenamiento de largo alcance de la subred de iones Gd^{+3} , la existencia de acoplamiento entre las subredes Gd y Cu en Gd_2BaCuO_5 , elimina la frustración magnética sugerida para Gd_2BaZnO_5 . Esto se evidencia a través de la elevación de la temperatura de transición aproximadamente un orden de magnitud de Gd_2BaCuO_5 , respecto de la observada en

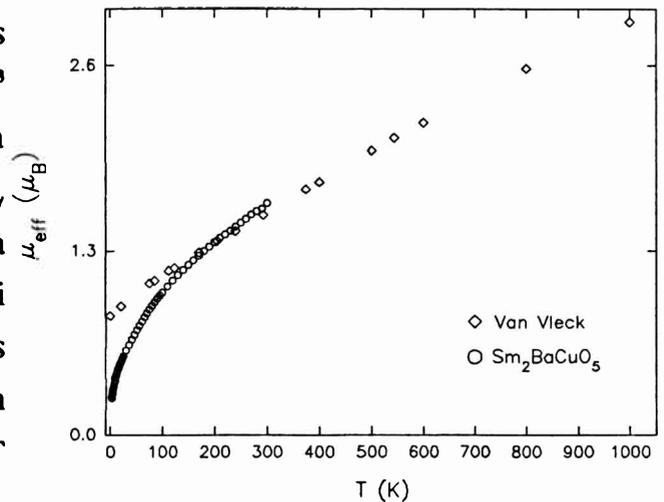


Figura 7. Momento efectivo $\mu_{eff}(T)$ vs. T , obtenido según ec.(4) para Sm_2BaZnO_5 . Para comparación se muestran los valores calculados por Van Vleck para el ion libre.

magnética sugerida para $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$. Esto se evidencia a través de la elevación de la temperatura de transición aproximadamente un orden de magnitud de $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, respecto de la observada en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$. En el capítulo 5 se analizarán evidencias de este acoplamiento. Estos mecanismos podrían estar probablemente operando en algún grado también para $\text{R}^{+3}=\text{Dy}^{+3}$ y Ho^{+3} , dadas las similitudes discutidas más arriba.

Hemos estimado la constante de intercambio Gd-Gd en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ utilizando un modelo de campo medio de dos subredes ordenadas antiferromagnéticamente, suponiendo que el número de vecinos más próximos de Gadolinios es $z=6$. El valor obtenido es $(J/k)_{\text{Gd-Gd}} \approx 0.25\text{K}$. Este valor puede asociarse a las distancias Gd-Gd que hay en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ (entre 4.5\AA y 5.1\AA), junto al hecho que los ángulos de los posibles caminos de intercambio se apartan considerablemente de 180° . Por otro lado, el valor del cociente $\Theta/T_N=6.9$ indica una fuerte desviación del modelo de dos subredes en campo medio, por lo que la determinación de J hecha más arriba debe tomarse sólo como una estimación aproximada. Ya que la multiplicidad de caminos de intercambio posibles entre iones Gd impide una subdivisión clara y precisa de las subredes que intervienen, como relación general para el $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, podemos escribir que

$$z \cdot J \leq 1.5K \quad (5)$$

donde z es el número de coordinación que resulte del modelo a utilizar, y la igualdad vale en un modelo de $N=2$ subredes magnéticas. Por tanto, con las salvedades hechas sobre las desviaciones de campo medio, el valor de J así estimado es una cota superior, en relación a los valores J_i/k según modelos con mayor número de subredes magnéticas ($N > 2$).

El comportamiento de tipo Van Vleck observado en la figura 5 es característico del Eu^{+3} , y se ha observado en otros compuestos como Eu_2CuO_4 , EuVO_4 , EuAlO_3 , etc [TOV89, BRE67, HOL69]. En $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$, los iones Eu^{+3} están inmersos en una matriz diamagnética, y no existen otras interacciones magnéticas que contribuyan a las propiedades medidas. El esquema de energías para el multiplete electrónico del Eu^{+3} en $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$, obtenidas de la ecuación (2) se muestra en la figura 8. Del diagrama resulta claro que, a temperatura ambiente, la suposición $\xi < kT$ es incorrecta y debe utilizarse la expresión completa para la susceptibilidad (ecuación 2). Sin embargo, esta expresión se ha deducido para el ion libre, mientras que los datos experimentales debe tomarse como un promedio de χ en las diferentes direcciones cristalográficas. Si bien los datos estructurales sobre la serie de isomorfos R_2BaZnO_5 [MIC82B, MIC83] indican una baja simetría del campo cristalino que rodea al Eu^{+3} , la determinación de eventuales contribuciones del campo cristalino debe realizarse en muestras monocristalinas. Para Eu en Eu_2CuO_4 , Tovar y col. [TOV89] calcularon el desdoblamiento (ΔE) del primer nivel excitado (7F_1) debido a la simetría tetragonal, encontrando que $\Delta E/(E_{F1}-E_{F0}) \approx 0.2$, que podría tomarse como estimación grosera de las anisotropías en $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$.

El diagrama correspondiente de energías para el multiplete electrónico del Sm^{+3} en $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$, (figura 8) muestra que el primer estado excitado del Sm^{+3} no está tan cercano como en el caso del Eu^{+3} . De aquí que sólo el estado $J=7/2$ contribuya apreciablemente a la susceptibilidad a temperatura ambiente, dada por la ecuación 3. A temperaturas bajas, la despoblación del estado excitado deja al estado $J=5/2$ como única contribución, lo que genera un comportamiento de tipo Curie-Weiss.

El valor negativo de la temperatura de Curie $\Theta = -1.3(1)\text{K}$ apoya la hipótesis que existen interacciones AFM operativas en estos sistemas, como las observadas explícitamente en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$. Sin embargo, el pequeño valor de Θ_{sm} comparado con Θ_{Gd} indica que estas interacciones son extremadamente débiles. El valor hallado para Θ en Sm_2CuO_4 [SEA89] es mayor que en $\text{Sm}_2\text{BaZnO}_5$, debido al menor aislamiento de los iones Sm^{+3} y, probablemente, a la interacción con los iones Cu en ese compuesto.

4.5. Conclusiones.

En este capítulo hemos caracterizado el comportamiento magnético de los sistemas R_2BaZnO_5 , con $\text{R}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$, a través de susceptibilidad magnética y RPE. Hemos mostrado que sólo para $\text{R}=\text{Gd}^{+3}$ el sistema R_2BaZnO_5 presenta orden AFM de largo alcance, mientras que los demás son paramagnéticos hasta 1.8K. El pequeño valor de $T_N=2.3\text{K}$ hallado en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$ está asociado con la multiplicidad de caminos de intercambio, que producen frustración magnética como indica el valor $\Theta/T_N \approx 7$. Sumado a este mecanismo debe considerarse el aislamiento de los poliedros de coordinación de los Gd^{+3} , así como el hecho que los ángulos involucrados en los caminos de intercambio se apartan considerablemente de 180° .

La similitud de los valores de Θ para $\text{R}=\text{Gd}, \text{Dy}$ y Ho , así como la evidencia de

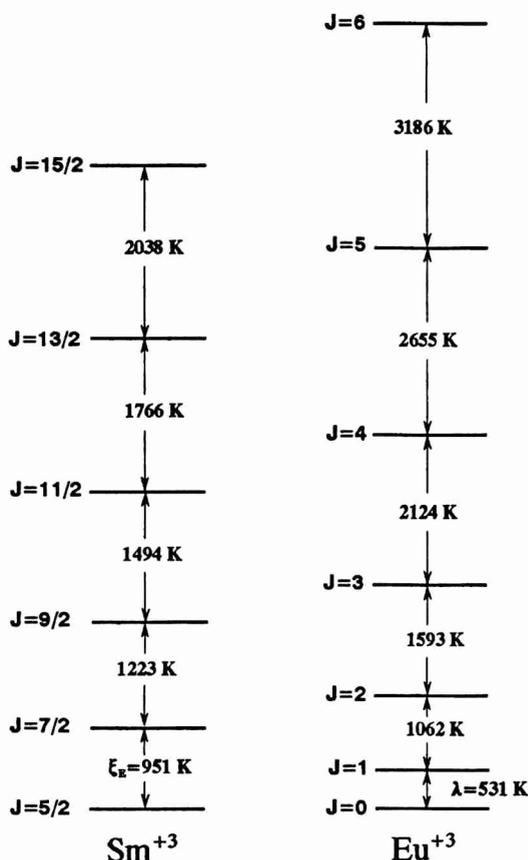


Figura 8. Esquema de niveles de energías para Eu^{+3} y Sm^{+3} en R_2BaZnO_5 , obtenidos del ajuste de los datos de susceptibilidad con ecs. (2) y (3) respectivamente.

desviaciones del régimen de Curie-Weiss para temperaturas cercanas a 2K similares a las de $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_3$, indican que las interacciones AFM deben estar presentes también en los miembros $\text{R}=\text{Dy}$, Ho de la serie, con probables temperaturas de transición por debajo de 1.8K. Para confirmar o descartar estas hipótesis serán necesarios experimentos de bajas temperaturas ($T < 1.5\text{K}$).

Para los sistemas con $\text{R}=\text{Eu}$ y Sm hemos caracterizado el comportamiento de tipo Van Vleck, y hemos calculado el esquema de niveles de energía correspondiente a un entorno de ion libre. Los valores hallados se corresponden bien con lo encontrado en otros compuestos de estas tierras raras. Sin embargo, la simetría del entorno de coordinación de R indica que el sistema es anisótropo, por lo que resulta necesario un cálculo más detallado del desdoblamiento de niveles debido al campo cristalino con dicha simetría de coordinación. Para contrastar los resultados de estos modelos serán necesarios experimentos de magnetización en función de las diferentes orientaciones cristalográficas, que implican la preparación de muestras monocristalinas.

*" Aunque yo apele a mi ingenio, al arte y la práctica
no podría describirlo como para imaginarlo..."*

Dante, "Divina Comedia", Paraíso, Canto X.

Capítulo 5

INTERACCIÓN MAGNETICA R-Cu:



(R = Gd, Sm)

5.1. Introducción.

A diferencia de los sistemas Y_2BaCuO_5 y R_2BaZnO_5 , estudiados en capítulos anteriores, los compuestos R_2BaCuO_5 (R =Tierra Rara) contienen, cuando R es magnético, dos subsistemas interactuantes. Como se describió en el capítulo 1, los iones R^{+3} están ubicados dentro de poliedros de coordinación RO_7 , que a su vez se agrupan en pares con una cara común para formar unidades de fórmula R_2O_{11} [MIC83]. Estos bloques R_2O_{11} están contenidos en planos paralelos a los planos ac , formando capas quebradas separadas por una distancia $\approx b/2$ a lo largo este eje. Intercalados entre estos planos se encuentran los prismas CuO_5 . Cada poliedro de coordinación R_2O_{11} posee dos aristas y una cara comunes a los prismas CuO_5 , (véanse figs. 1, 2 y 3 del cap. 1). En una estructura como ésta, existen múltiples caminos posibles para el superintercambio R - Cu , mediados tanto por uno como por dos oxígenos.

En trabajos recientes, diversos grupos de investigadores han efectuado medidas de capacidad calorífica, difracción de neutrones y susceptibilidad magnética en la familia de óxidos $Pnma$ - R_2BaCuO_5 , [LEV90, MEH88, GOL93]. Los datos de magnetización y capacidad calorífica revelan comportamientos distintos según el ion R^{+3} , si bien como propiedad general puede notarse la presencia de *dos* transiciones magnéticas a diferentes temperaturas [BUR92, LEV90, PAU92]. En la Tabla 1 se muestra una recopilación de las temperaturas de orden existentes en la literatura para la serie R_2BaCuO_5 . Se observa que los valores para las temperaturas de transición (que denominaremos T_{N1} y T_{N2}) obtenidas mediante diferentes técnicas son casi coincidentes, y se agrupan aproximadamente en las regiones $T_{N1} \leq 12K$ y $15 \leq T_{N2} \leq 24K$. Se ha sugerido que estas transiciones están asociadas al ordenamiento de las subredes R^{+3} y Cu^{+2} respectivamente [BUR92, LEV90].

A través de espectroscopía óptica se ha evidenciado que, para algunos compuestos R_2BaCuO_5 , el orden de largo alcance de los iones R^{+3} está asociado con un reordenamiento de los spins de Cu^{+2} [POP90, AGL88, PAU92]. Posteriores mediciones de difracción de neutrones [GOL92, GOL93] han confirmado estos procesos de reorientación de los momentos en la región $T \approx T_{N1}$, y han mostrado que en todos los casos el orden magnético de ambos subsistemas aparece simultáneamente.

Como parte de un estudio sistemático de las interacciones R - M , hemos considerado importante investigar estos sistemas con distintos grados de dilución magnética. Hemos elegido al ion Y^{+3} como componente diamagnético de la matriz R a dopar, vale decir, hemos preparado series de composición $(R_x Y_{1-x})_2BaCuO_5$. A lo largo de este trabajo de tesis, hemos encontrado que las propiedades magnéticas dependen no sólo de la concentración de iones R^{+3} sino que además varían radicalmente según la tierra rara escogida, por lo que hemos focalizado nuestra investigación en algunos de ellos.

En relación al estudio propuesto de las interacciones R-Cu, el ion $R=Gd^{+3}$ posee características particulares que lo hacen de interés:

- a) Como hemos visto en el capítulo 4, el Gd_2BaZnO_5 es el único miembro de la serie R_2BaZnO_5 que presenta orden de largo alcance para $T > 1.8K$.
- b) El compuesto con $R=Gd$ es el único de la serie R_2BaCuO_5 , que muestra *una única* temperatura de transición en la región asociada a T_{N1} ($T_N=12.0K$), sin mostrar indicios del ordenamiento asociado a T_{N2} .
- c) Dada la enorme sección eficaz de captura neutrónica del ^{157}Gd (254000 barns), el estudio de este compuesto a través de difracción de neutrones es impracticable, por lo que no se cuenta con información de esta técnica sobre la estructura del estado ordenado. No obstante, es interesante notar que podría utilizarse la difracción neutrones en Gd_2BaCuO_5 , con el isótopo ^{160}Gd , de baja sección eficaz (0.77 barns).

R	$C_P(T)^\dagger$		$\chi(T)^\ddagger$		$\Delta v^\#\#$	
	T_{N1}	T_{N2}	T_{N1}	T_{N2}	T_R	T_N
Y	†	15.0	✗	✗	12	16.5
Sm	✗	✗	5	22	5.5	23.5
Eu	✗	✗	†	16	†	16.5
Gd	11.9	†	12	†	✗	✗
Dy	10.2	18.8	10	18	11.26	20.0
Ho	7.0	17.7	8	17	✗	✗
Er	<7	19.2	5	19	✗	✗
Tm	✗	✗	†	19	†	20
Yb	✗	✗	<2	16	4.0	16.5
Lu	†	†	†	†	19	19.0

Tabla 1.

Temperaturas de orden T_{N1} y T_{N2} medidas según distintas técnicas: † Ref.[BUR92], ‡ Ref.[LEV90], $^\#\#$ Ref.[PAU92,POP90,AGL88]. ✗: No se midió en este trabajo. †: No se encontró T_N dentro del rango de T asignado al posible ordenamiento (ver texto).

En contraposición a las ventajas mencionadas más arriba, existe una fuerte limitación para estudiar la interacción Gd-Cu, originada en el efecto de enmascaramiento debido a la gran diferencia de momentos magnéticos involucrados. En efecto, aún para concentraciones bajas de Gd^{+3} en la red de Y^{+3} ($x \approx 0.10$ en $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_3$), la contribución paramagnética de los iones Gd^{+3} es un orden de magnitud mayor que la esperada para el Cu^{+2} . Esto restringe fuertemente el rango de dopaje que permita ver el efecto de la sustitución en la subred R. Por este motivo, hemos preparado muestras dopadas con $R=Sm^{+3}$, cuyo momento efectivo $\mu_{ef}(Sm^{+3}) \approx 0.84 \mu_B$ es menor que el momento μ_{Cu} . Esto permite suponer *a priori* que será factible observar la modificación de las interacciones con la inclusión de dicho R. Por añadidura, el compuesto Sm_2BaCuO_3 es particularmente interesante para la investigación de las interacciones R-Cu, ya que es el que presenta la mayor T_{N2} de toda la serie (ver tabla 1), lo que sugiere que será en este sistema donde se manifiesten con mayor claridad los eventuales mecanismos de acople entre subredes.

Por lo dicho, en este capítulo presentamos resultados de RPE, magnetización dc y capacidad calorífica en función de la temperatura sobre muestras policristalinas de $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_3$ con $0.01 \leq x \leq 1$ y, en la misma línea, mostramos posteriormente los resultados correspondientes la serie $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_3$, en el rango de concentraciones $0.01 \leq x \leq 0.10$.

5.2. Preparación de muestras.

Para la preparación de las muestras sobre las que trata este capítulo se utilizó el método de reacción sólida, según lo detallado en el apéndice A. Para asegurar idénticas condiciones de preparación, las series $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_3$ e $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_3$ fueron preparadas simultáneamente, vale decir que muestras de una misma serie fueron preparadas con exactamente el mismo tiempo y la misma temperatura de calcinación en cada paso del proceso. Como aspecto particular de la obtención de estos compuestos, cabe mencionar la dificultad de lograr muestras monofásicas $(R_{1-x}Y_x)_2BaCuO_3$ para $R=Gd^{+3}$. En efecto, a través de las mediciones de magnetización hemos observado la señal diamagnética correspondiente a la transición superconductor a $T \approx 90K$ de la fase $(Gd-Y)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dicha señal corresponde a la expulsión del flujo magnético dentro de los cristales del superconductor por debajo de la transición superconductor cuando la medición se realiza enfriando hasta la menor temperatura a campo nulo (ZFC), para luego medir con temperaturas crecientes. Para muestras molidas y sinterizadas tres veces, la presencia de esta fase superconductor deja de ser detectada por R-X, por lo que estimamos una cota máxima de $\approx 2\%$ en este punto del proceso de obtención. No obstante, la señal diamagnética superconductor obtenida en el SQUID desaparece sólo en muestras con cinco ciclos de molido-sinterizado, mientras

que para $R=Sm^{+3}$ no se detectaron impurezas después del tercer ciclo de molienda-calcinado.

5.3. Técnicas Experimentales.

En este capítulo utilizamos mediciones de magnetización dc, Resonancia Paramagnética Electrónica y capacidad calorífica. Las mediciones de magnetización dc se realizaron en un SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) en el rango de temperaturas $1.8 \leq T \leq 300K$ y de campos magnéticos de $-5 \leq H \leq 5T$. Las medidas EPR se han realizado en bandas X y Q ($\sim 9.4GHz$ y $\sim 35.4GHz$ respectivamente); en el mismo rango de temperaturas mencionado para la magnetización y en un rango de campo aplicado de $0 \leq H \leq 2T$. Los datos de calor específico han sido tomados en un calorímetro semiadiabático de método pulsado, en temperaturas desde 2K hasta 25K. Para una breve descripción de las técnicas y los equipos utilizados, consúltese el apéndice B.

5.4. Resultados.

5.4.A. $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$

5.4.A.I. Susceptibilidad

Hemos preparado la serie de muestras policristalinas de $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$ con $x=0.01, 0.05, 0.10, 0.125, 0.25, 0.375, 0.50, 0.75$ y 1.00 . En la figura 1 se muestra la susceptibilidad magnética tomada a $H=0.3T$ para $x=0.01$. Para esta concentración de Gd el sistema es paramagnético hasta $T=1.8K$. La curva $\chi(T)$ para Y_2BaCuO_5 , graficada también en la figura 1 para comparación, permite ver que la inclusión de 1% de Gd altera sensiblemente el comportamiento para $T < 40K$. Debido a la contribución paramagnética del Gd^{+3} ($S=7/2$, $\mu_{Gd}=7.94$ para el ion libre), a $T \approx 30K$ el valor de χ es tres veces mayor que para Y_2BaCuO_5 . De acuerdo con lo visto en el capítulo 3, para el caso de $R=Y$ las interacciones de corto alcance entre iones Cu comienzan a manifestarse a $T \approx 40K$, dando origen al pico ancho centrado en $T \approx 30K$.

La derivada del producto $\chi.T$ para $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2BaCuO_5$, en el inserto de la figura 1, muestra claramente la contribución de la subred de Cu en $T \approx 20K$. Como se mencionó en el capítulo 3, la derivada $d(\chi.T)/dT$ está vinculada a la "energía magnética" del sistema, y es proporcional a la contribución magnética del calor específico [FIS57]. Esta contribución tiene su máximo a la misma temperatura que en Y_2BaCuO_5 ($T=20K$) indicando que las interacciones de los Cu^{+2} no son

modificadas sustancialmente. Para temperaturas por debajo de $\approx 15\text{K}$, la contribución paramagnética de los iones Gd^{+3} es un orden de magnitud mayor que la de los iones Cu^{+2} . En la región paramagnética (tomada aquí como $T \geq 100\text{K}$), la relación entre los momentos magnéticos de los iones Cu^{+2} y Gd^{+3} y el momento efectivo total en $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$, viene dada por:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 2x\mu_{\text{Gd}}^2 + \mu_{\text{Cu}}^2 \quad (1)$$

donde x es el contenido de Gd. Para $x=0.01$, ambos sumandos del miembro derecho son comparables, por lo que deben tenerse en cuenta ambas contribuciones.

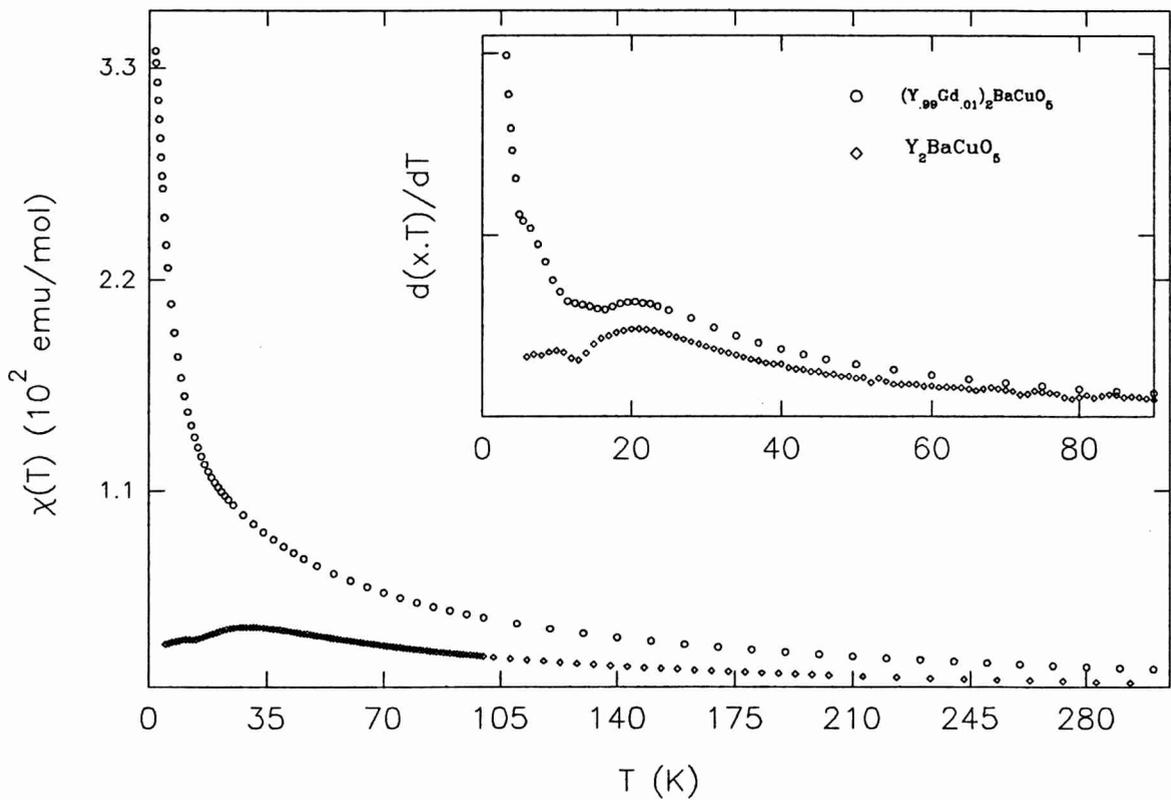


Figura 1. Susceptibilidad magnética de $(\text{Y}_{0.99}\text{Gd}_{0.01})_2\text{BaCuO}_5$ con $H=300\text{mT}$ (círculos vacíos). Los rombos vacíos corresponden a la curva $\chi(T)$ del Y_2BaCuO_5 , discutida en el Cap. 3. En el inserto se grafican las derivadas del producto $\chi.T$ para ambos compuestos.

El valor hallado, $\mu_{\text{ef}}=4.79(1)\mu_{\text{B}}$, coincide dentro del $\approx 2\%$ con el esperado en base a los valores $\mu_{\text{Cu}}=1.86\mu_{\text{B}}$; $\mu_{\text{Gd}}=8.00\mu_{\text{B}}$ hallados para Y_2BaCuO_5 y $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, respectivamente ($\mu_{\text{calculado}}=4.73\mu_{\text{B}}$).

En la figura 2 se grafican los datos χ vs. T de las muestras con $0.01 \leq x < 1$. Para estas concentraciones, no se observa ninguna contribución análoga a la muestra $x=0.01$ en la región $T \approx 30\text{K}$. No obstante, para estos valores de x , la contribución paramagnética de los Gd^{+3} a la magnetización a 30K es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la señal observada en Y_2BaCuO_5 , por lo que no puede descartarse que la ausencia de manifestaciones a esta temperatura se deba a un efecto de enmascaramiento.

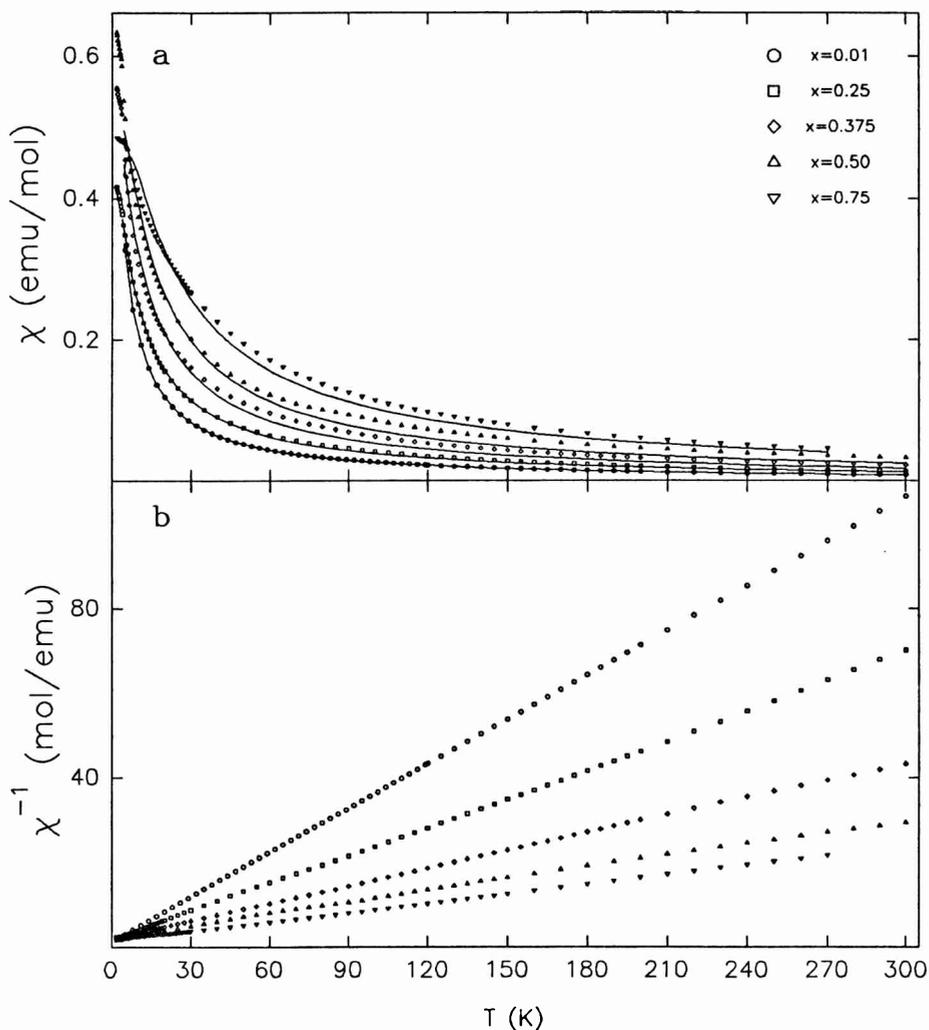


Figura 2

a) Susceptibilidad magnética para $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ con $0.01 \leq x < 1$. Las líneas llenas corresponden al mejor ajuste según una ley C-W. b) Curvas χ^{-1} vs. T para las mismas concentraciones de Gd.

Para todas las concentraciones, salvo $x=1$, el sistema es paramagnético hasta $T=1.8\text{K}$ (figura 2), si bien se observan desviaciones respecto a la ley de Curie-Weiss. Estas desviaciones son

marcadas particularmente para $x \approx 0.50$, decreciendo nuevamente al aumentar x . En estos casos, la determinación precisa de los parámetros de campo medio a partir un ajuste C-W debe hacerse a temperaturas superiores a las de nuestro experimento.

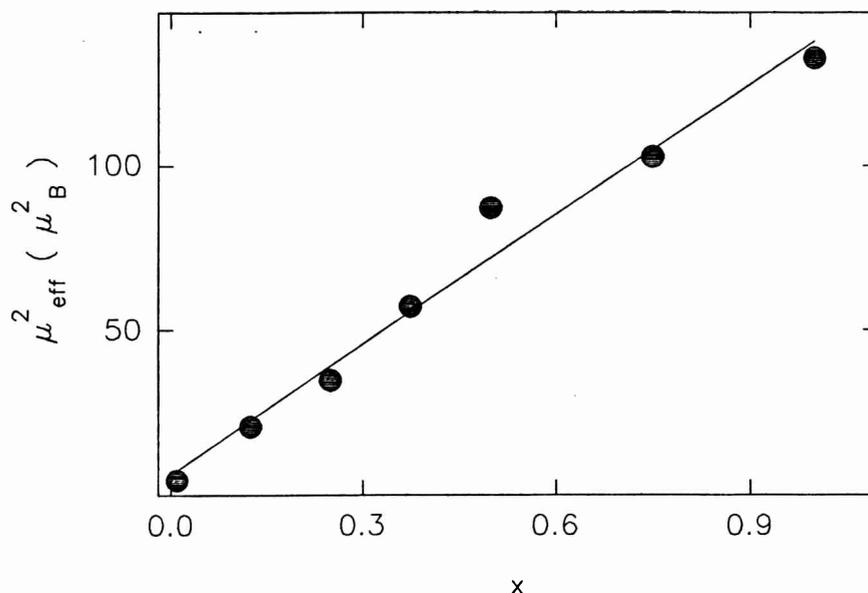


Figura 3. Momentos efectivos vs. concentración de Gd en $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$. La línea recta es el resultado del ajuste según ec. (1), con valores $\mu_{Gd} = 8.0(2)\mu_B$ y $\mu_{Cu} = 2.5(9)\mu_B$

En la figura 3 se muestran los momentos magnéticos efectivos de la serie vs. x , junto con el mejor ajuste según la ecuación 1 (línea llena en la figura), obtenido para valores $\mu_{Gd} = 8.0(2)\mu_B$ y $\mu_{Cu} = 2.5(9)\mu_B$. El error resultante en la determinación de la ordenada al origen de la curva (μ_{Cu}^2) proviene de:

- la diferencia entre μ_{Cu}^2 y μ_{Gd}^2 , ya que para $x > 0.5$ la contribución del Cu a la ecuación (1) es hasta dos órdenes de magnitud menor, y
- el error en la determinación del momento efectivo para las muestras con $x \approx 0.5$ mediante una ley de Curie-Weiss, ya que como se mencionó más arriba este ajuste debe hacerse para $T > 300K$. Estas circunstancias impiden relacionar en forma precisa el μ_{Cu} hallado de esta manera con el medido para Y_2BaCuO_5 en el capítulo 3.

La muestra con $x=1$ (Gd_2BaCuO_5) es la única de esta serie que muestra orden de largo alcance, observable en la figura 4 como un pico en la susceptibilidad a $T=12.0(1)K$, que coincide

resultados previos [MEH88, LEV90]. Aunque hemos barrido cuidadosamente en el rango $10\text{K} < T < 22\text{K}$, en pasos de $\Delta T = 0.2\text{K}$, no hemos observado ningún otro pico ni cambio de pendiente atribuible al ordenamiento separado de los iones Cu^{2+} , como se ha visto claramente para otras R^{3+} [LEV90].

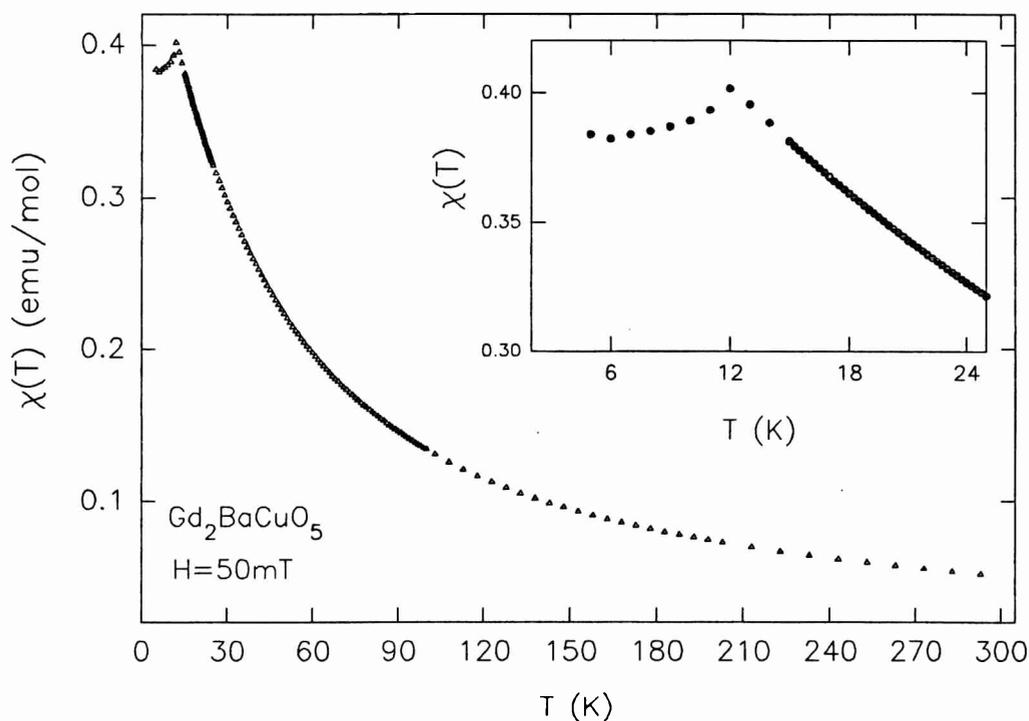


Figura 4. Curva $\chi(T)$ para $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, tomada a $H=50\text{mT}$. El pico está localizado en $T_N=12.0(1)\text{K}$. El inserto muestra la región de transición ampliada.

5.4.A.II. RPE

La figura 5 muestra las líneas de RPE para $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ con $x=0.01$; 0.05; 0.10 y 0.15, tomadas a temperatura ambiente y $\nu \approx 9.46\text{GHz}$ (banda X). Para $x=0.01$ puede apreciarse que la línea tiene una estructura no resuelta completamente, que se pierde al aumentar el contenido de Gd^{3+} . El campo de resonancia $H_r = 324.0(4)\text{mT}$ ($g_{\text{eff}}=2.086$) para $x=0.01$ crece con el contenido de Gd hasta $H_r=331.4(6)\text{mT}$ para $x=0.15$ (figura 6), lo que corresponde a un corrimiento $\Delta g_{\text{eff}} \approx 3\%$. El ancho de línea ΔH_{pp} aumenta linealmente con x , satisfaciendo aproximadamente la relación $\Delta H_{\text{pp}}(x) = 1.03x + 0.16$ expresado en Tesla. Extrapolando esta relación para $x=0$ se obtiene $\Delta H_{\text{pp}} = 160\text{mT}$, que debe compararse con el valor $\Delta H_{\text{pp}} = 240\text{mT}$ hallado para Y_2BaCuO_5 , en el cap.3.

En los espectros RPE a $\nu \approx 34\text{GHz}$ (banda Q) de la figura 7 se observa claramente la estructura de la línea para $x=0.01$, que consiste en la superposición de la señal del Cu^{+2} (véase cap.

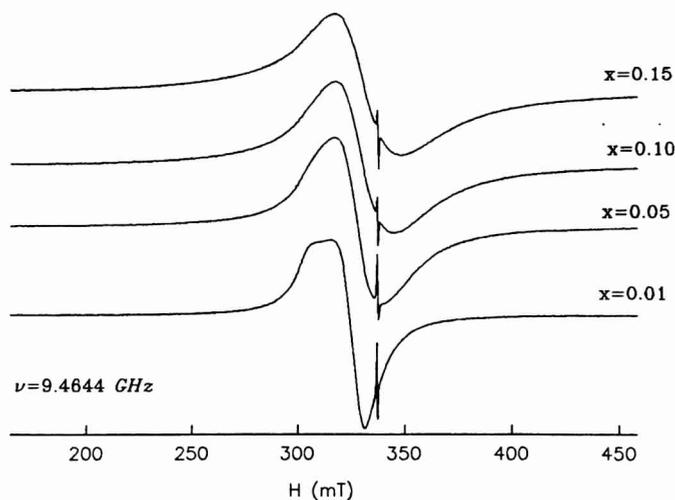


Figura 5. Líneas RPE para $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$ tomadas a $T=290K$ en Banda X. Los picos agudos centrados en $H \approx 337.5mT$ corresponden a la señal del DPPH, usado como calibración del campo.

3) y de una línea ancha correspondiente al Gd^{+3} . Las tres resonancias indican la anisotropía del factor g_{Cu} , correspondiente a la simetría ortorrómbica del sitio Cu^{+2} , con valores $g_x=2.224(9)$; $g_x=2.097(8)$ y $g_y=2.047(8)$ coincidentes dentro del error experimental con los medidos para Y_2BaCuO_5 .

La resolución de la estructura en sus tres componentes se pierde al aumentar x , y para $x=0.10$ se observa una sola línea ancha. La variación de las líneas de resonancia de banda X con la temperatura, para $x=0.01, 0.05$ y 0.10 , se muestra en las figuras 8, 9 y 10. Para $T \approx 20K$ comienza a disminuir la amplitud de la línea, y se observa el surgimiento de una

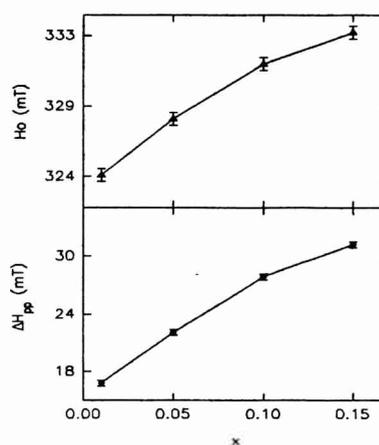


Figura 6 Variación de los parámetros RPE a $T=290K$ en Banda X, para $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$.

componente a campos bajos, más notoria para mayores x . La variación del campo de $H_R(T)$ para las distintas concentraciones se muestra en la figura 11. Puede verse que H_R se mantiene esencialmente constante hasta $T \approx 20K$, y por debajo de esta temperatura se observa un corrimiento hacia campos menores. En la misma región de temperaturas, se observa una disminución del ancho de línea $\Delta H_{pp}(T)$.

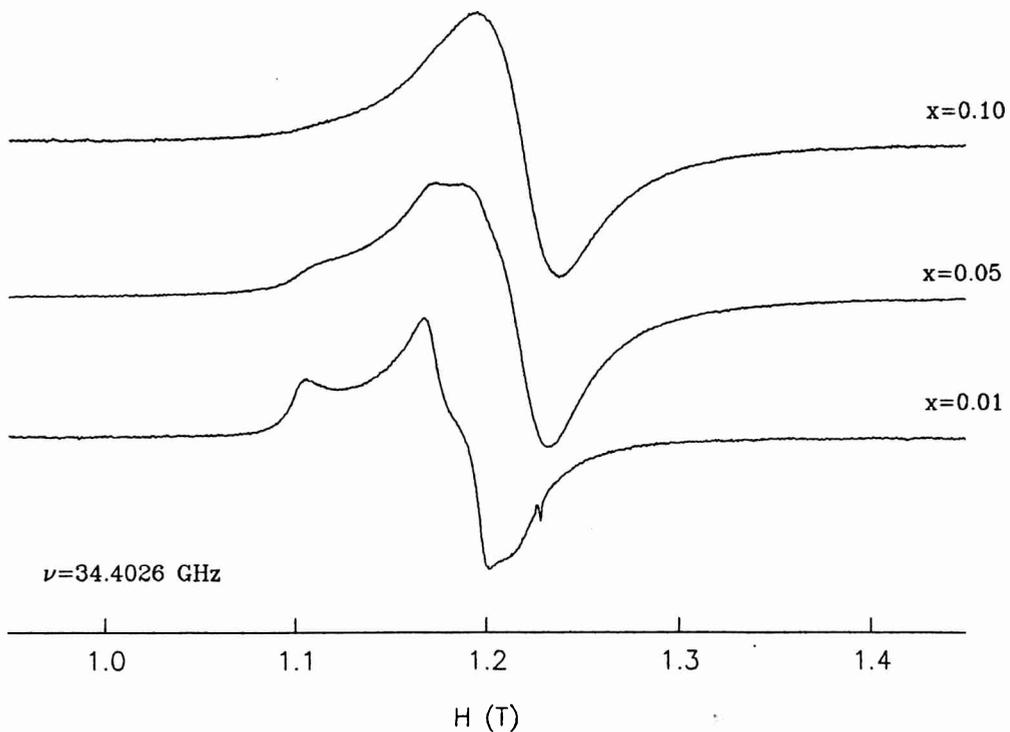


Figura 7

Líneas RPE para $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$, tomadas a $T=290K$ en Banda Q. Los pequeños picos en $H \approx 1.23T$ corresponden a la señal del DPPH, usado como calibración del campo.

La figura 12 muestra la línea de resonancia para Gd_2BaCuO_5 . Se observa una única línea sin estructura correspondiente al Gd^{3+} , cuyos parámetros a esta frecuencia son $g_{eff} = 2.017(3)$ y $\Delta H_{pp}(300 K) = 124(3)mT$. Para comparación, en la misma figura se muestra también la línea correspondiente al Gd_2BaZnO_5 , cuyo valor de ΔH_{pp} es casi tres veces mayor que para Gd_2BaCuO_5 . Esta diferencia está originada en el acoplamiento magnético entre las subredes de Cu y Gd, ya que las interacciones de intercambio producen el angostamiento de la línea del Gd_2BaCuO_5 ('exchange narrowing').

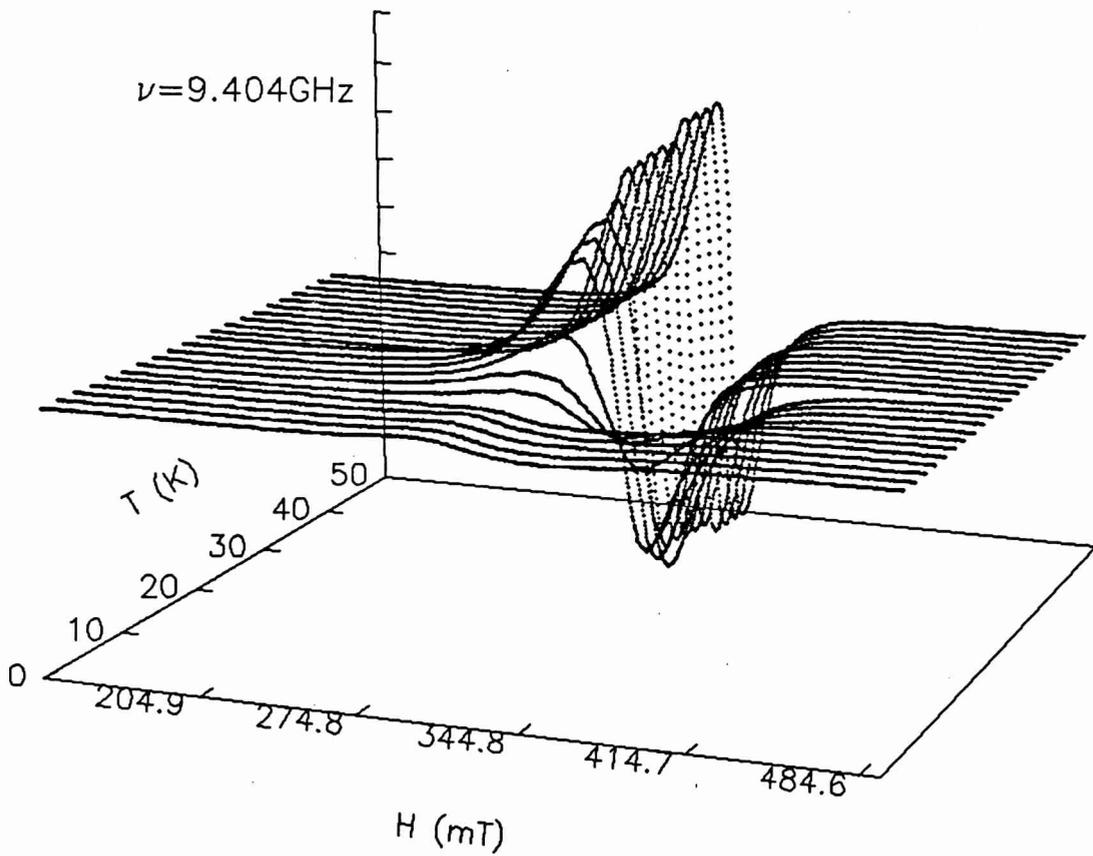


Figura 8 Variación de la línea RPE con la temperatura, para $(Y_{0.99}Gd_{0.01})_2BaCuO_5$, en banda X.

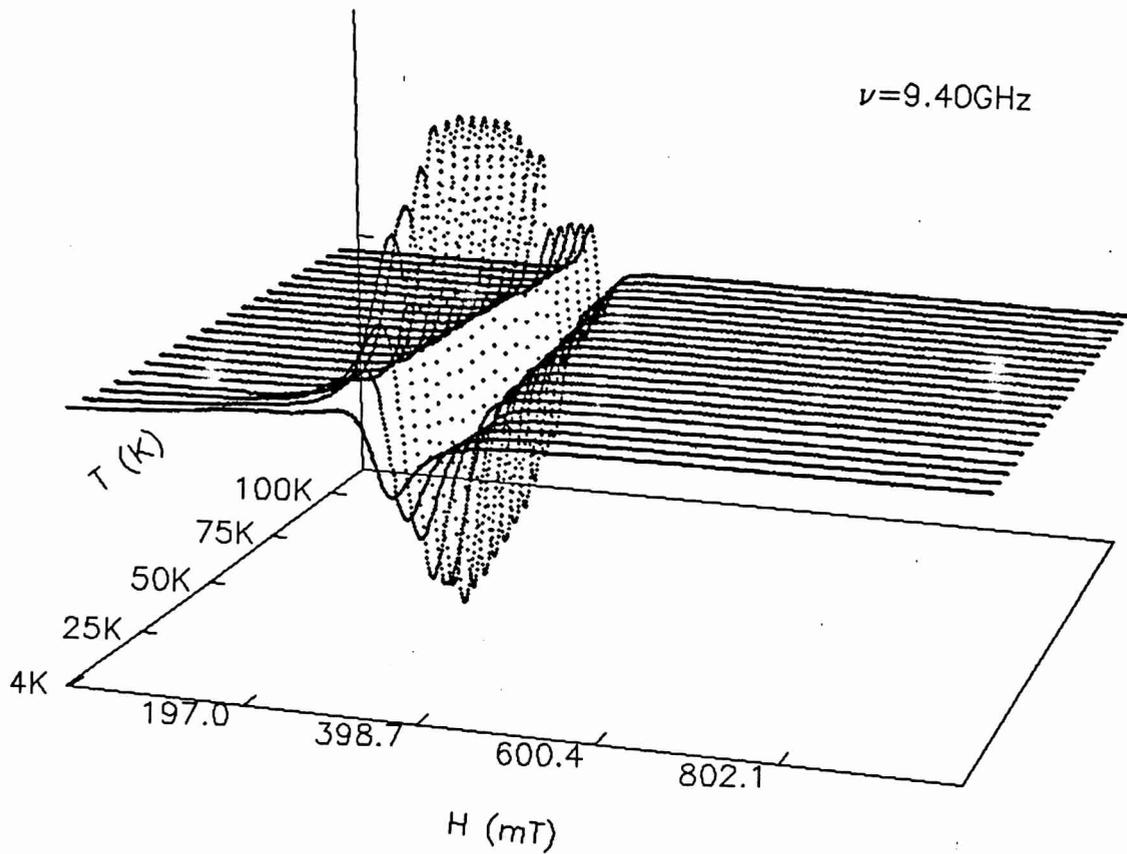


Figura 9 Variación de la línea RPE con la temperatura, para $(Y_{0.95}Gd_{0.05})_2BaCuO_5$, en banda X.

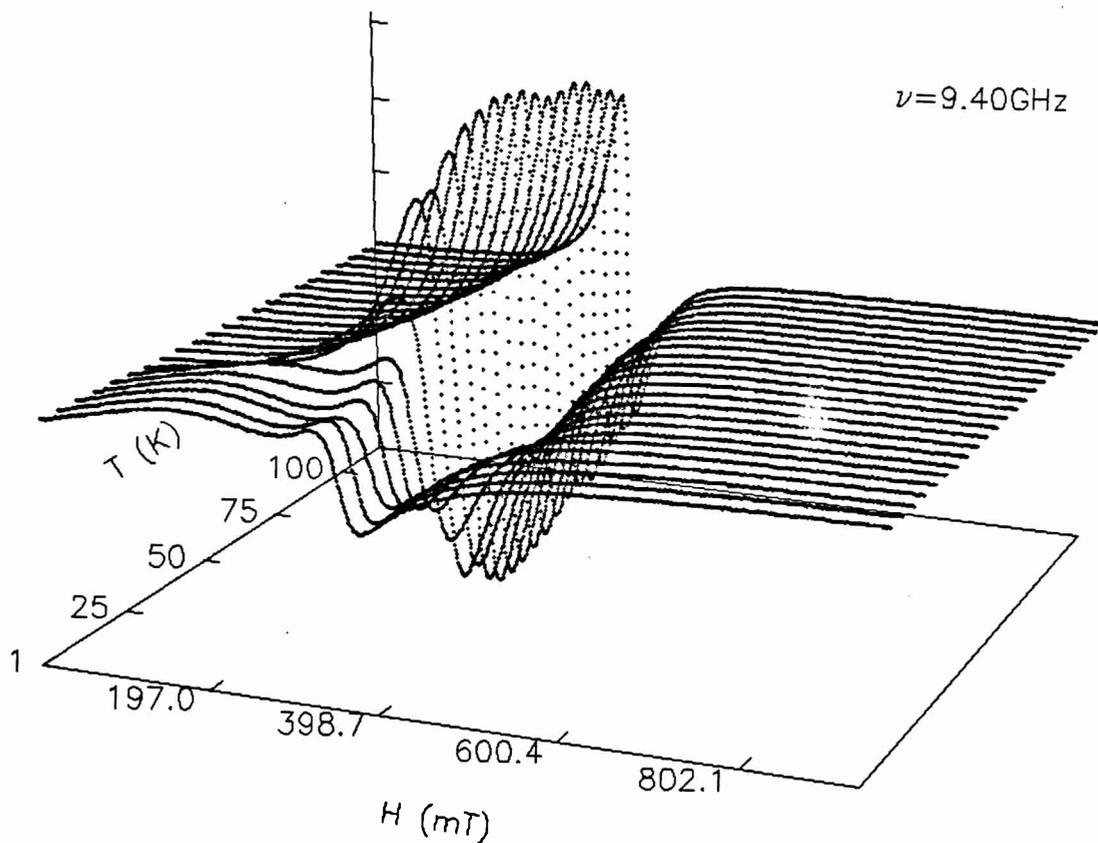


Figura 10 Variación de la línea RPE con la temperatura, para $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_2BaCuO_5$ en banda X.

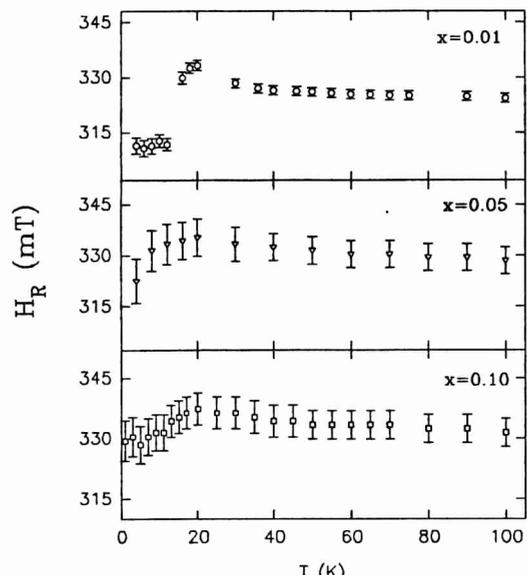


Figura 11 Variación del campo de resonancia H_R con la temperatura de la línea RPE en banda X para $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_5$.

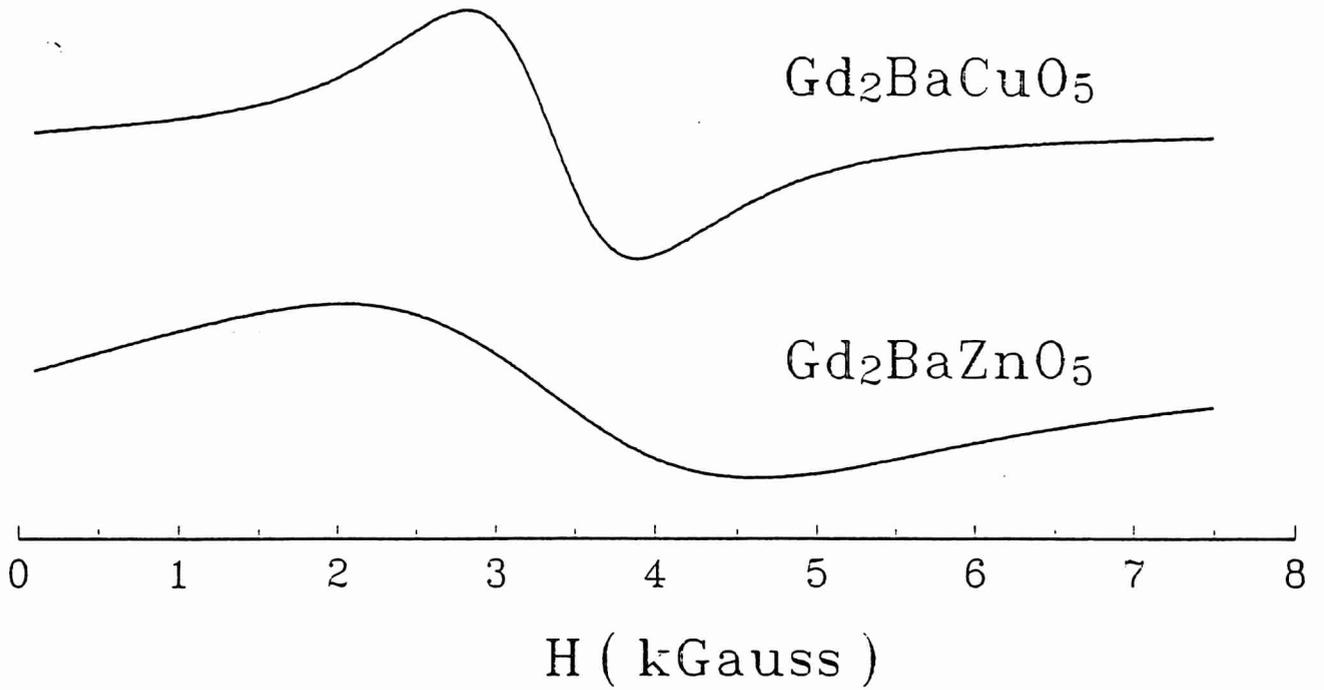


Figura 12. Líneas RPE para Gd_2BaCuO_5 y Gd_2BaZnO_5 tomadas a $T=290K$ en Banda X.

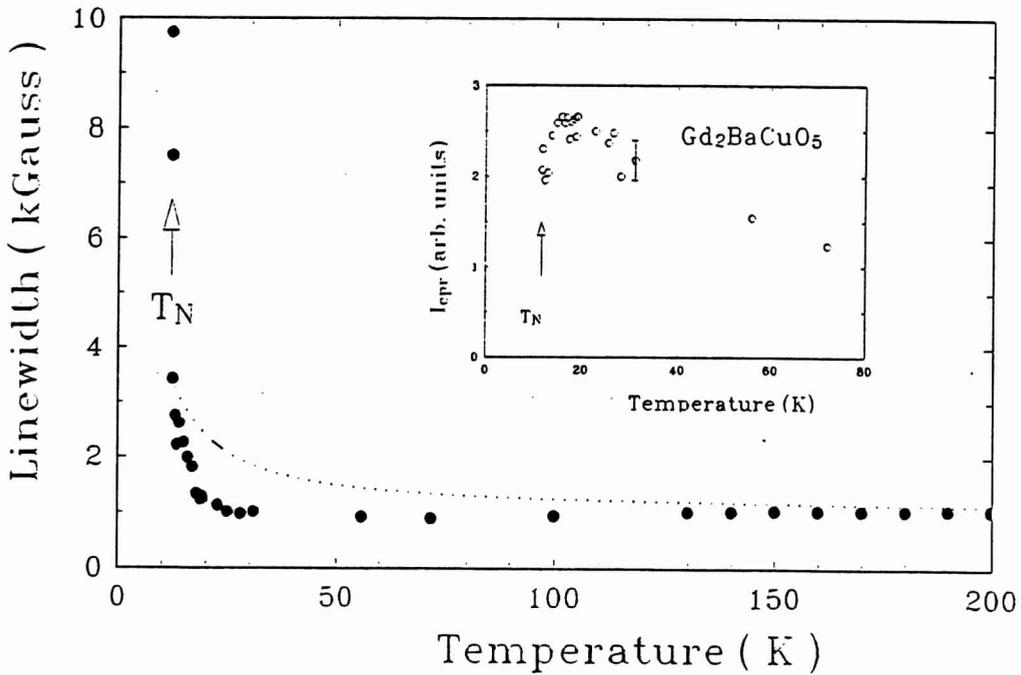


Figura 13 Dependencia con la temperatura de ΔH_{pp} para Gd_2BaCuO_5 en banda X. La línea punteada corresponde a la función $\Delta H_{pp}(T) = \Delta H_{pp}(\infty) / T \cdot \chi(T)$. En el inserto se muestra la intensidad $I(T)$ de la línea RPE en función de la temperatura.

A diferencia de lo visto en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$, el ancho de línea ΔH_{pp} del $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ decrece levemente con la temperatura (fig. 13), y tiene un mínimo achatado en $\Delta H_{pp}(70\text{ K}) \approx 92(3)\text{mT}$. Debajo de $T \approx 20\text{K}$ ΔH_{pp} crece rápidamente, coincidentemente con lo reportado en ref [MEH88]. Simultáneamente, hay una disminución en la amplitud de la señal, que deja de observarse para $T \leq 12\text{K}$. La intensidad $I(T)$ crece hasta $T \approx 20\text{K}$, donde alcanza su máximo valor (inserto de la figura 13).

5.4.A.III. Calor Específico

En la figura 14 se muestra la capacidad calorífica medida para $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. La línea de puntos corresponde a la contribución calculada de la red. El sistema presenta un pico tipo- λ a $T_N = 11.8(1)\text{K}$, coincidente con el pico en la curva $\chi(T)$. La entropía removida debajo de T_N es un 69% del valor esperado para un sistema de spin $S = 7/2$, $\Delta S = 2R \ln 8$. Las contribuciones por encima de T_N son apreciables incluso hasta el límite superior de nuestro experimento, $T = 25\text{K}$. Se observa en la figura un pequeño pico en $T_p = 18.0(5)\text{K}$. La entropía removida por debajo de esta temperatura es $\Delta S = 3.6R$, el 87% del esperado $\Delta S(\text{Gd}) = 4.16R$. Si se incluyen los momentos del Cu^{+2} , la entropía magnética removida hasta 25K es un 85% del valor total calculado.

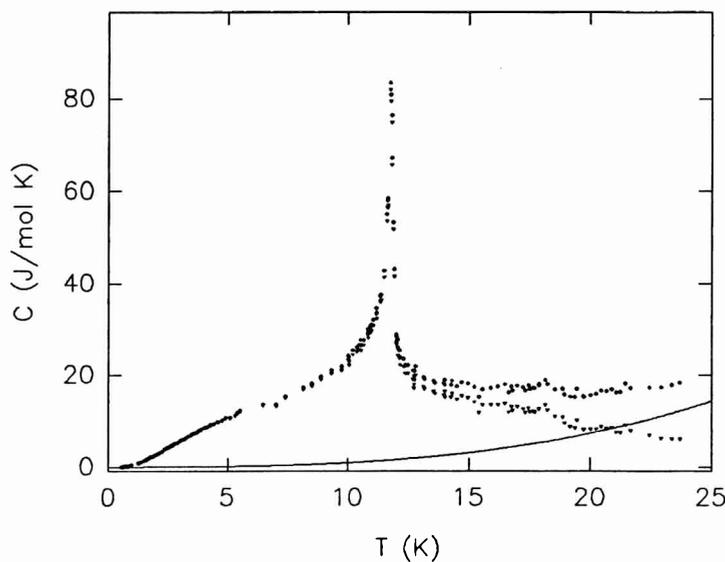


Figura 14 Capacidad calorífica para $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ (círculos llenos). La transición λ está ubicada en $T_N = 11.8(1)\text{K}$. La línea llena es la contribución fonónica a C_p calculada para este sistema. Los triángulos vacíos muestran la diferencia entre ambas curvas.

5.4.B. $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$

5.4.B.I. Susceptibilidad.

La figura 15 muestra los datos de susceptibilidad magnética, para $H=0.3T$ y $1.8K \leq T \leq 300K$, del sistema $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$ con $x=0.01$; 0.02 y 0.05 . En contraste con la serie $R=Gd$, se observa en estas curvas un máximo achatado centrado en $T \approx 30K$, un decrecimiento hasta $T \approx 16K$ y un nuevo crecimiento para $T \leq 16K$. Este comportamiento es similar al observado en Y_2BaCuO_5 , para campos $H > 1T$ (véase cap. 3). Sin embargo, medidas tomadas a campos de hasta $5mT$ no mostraron ningún pico similar al visto en Y_2BaCuO_5 , para $T \approx 11K$ para campos $H < 1T$. La función $d(\chi \cdot T)/dT$ vs. T tiene un máximo en $T=20.5(1)K$, que es independiente de x , similar al encontrado para Y_2BaCuO_5 .

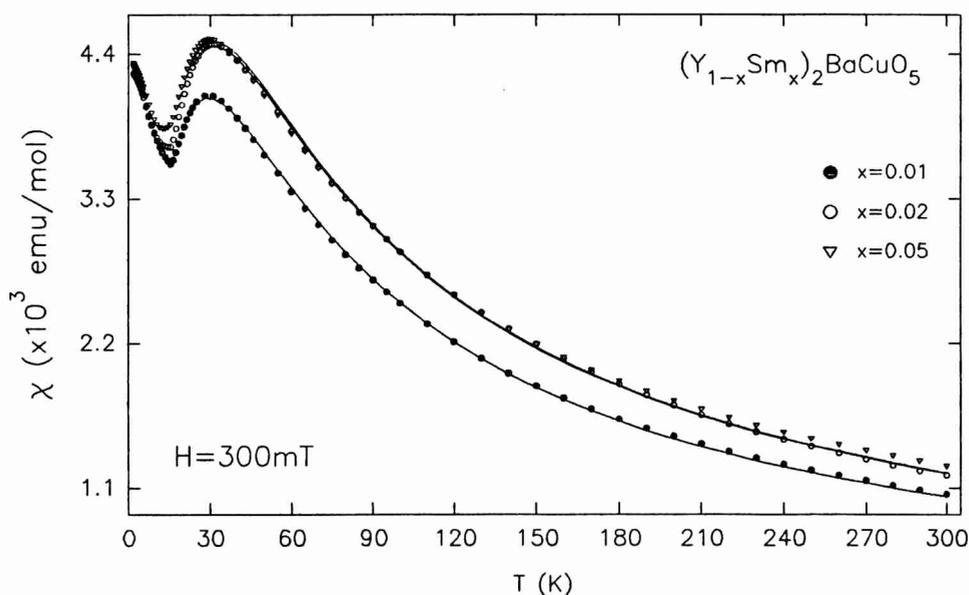


Figura 15

Curvas de susceptibilidad magnética, con $H=300$ mT para $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$ ($x=0.01$; 0.02 y 0.05).

En la Tabla 2 se muestran los momentos efectivos y constantes de intercambio obtenidos según el mismo modelo AFM de Heisenberg 2D con $z=4$ utilizado para Y_2BaCuO_5 , [LIN70]. En

este caso, la presencia de Sm^{+3} hace necesario usar la constante de Curie como parámetro ajustable junto con J/k , ya que se desconoce a priori el momento efectivo total del sistema. Los valores de

x	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	J/k (K)
0.01	1.71(2)	-15.9(2)
0.02	1.81(2)	-17.1(2)
0.05	1.90(2)	-17.5(2)

Tabla 2 : Momentos efectivos y constantes de intercambio para $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$, obtenidos a partir de las curvas χ vs. T . Los ajustes se realizaron según el modelo de Heisenberg AFM para $z=4$, ref.[LIN70].

$\mu_{\text{eff}}(x)$ que se obtienen del ajuste CW forman una secuencia creciente con x . Sin embargo, salvo para $x=0.05$, estos valores son un $\approx 3-6\%$ menores que los hallados en Y_2BaCuO_5 . Esta diferencia podría deberse a distintos contenidos de oxígeno en ambos conjuntos de muestras. Por otro lado, estos resultados son consistentes con los de RPE (ver sec. 5.4.B.II más adelante), ya que considerando $S=1/2$ y usando el $g_{\text{eff}} = \frac{1}{3}(g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)^{1/2} = 2.131$ hallado, se obtienen los mismos valores de μ_{eff} que los de la tabla 2.

	x=0.01	x=0.02	x=0.05	Heisenberg AFM
$kT(\chi_{\text{max}})/JS(S+1)$	2.33(2)	2.40(2)	2.31(2)	2.53
$\chi_{\text{max}} T(\chi_{\text{max}}) / C$	0.331(1)	0.346(2)	0.326(1)	0.356
$\chi_{\text{max}} J / N \mu_B^2 g^2$	0.0383(3)	0.0451(4)	0.0452(2)	0.0469

Tabla 3: Parámetros característicos de las curvas χ vs. T para $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$, a partir de los valores de la Tabla 1. Para comparación se muestran los valores esperados según el modelo de Heisenberg-2D AFM con $z=4$ para $S=1/2$ (ref.[JON74]).

Al igual que para el Y_2BaCuO_5 , los parámetros característicos mostrados en la tabla 3 responden a un modelo de Heisemberg 2D. Sin embargo, en este caso no observamos un comportamiento monótono de estos parámetros con x , lo que dificulta un análisis directo de las modificaciones que introduce el Sm al sistema.

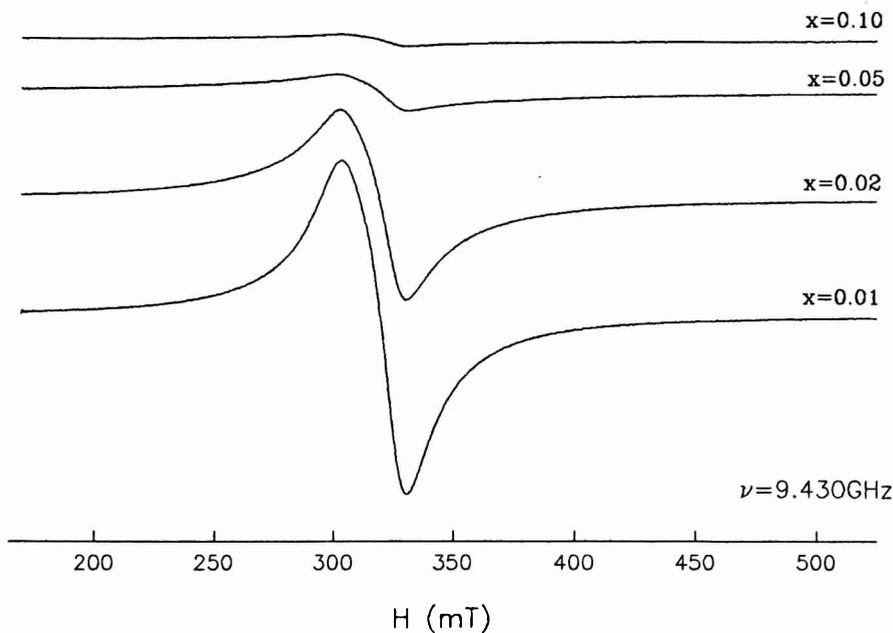


Figura 16. Líneas RPE tomadas a temperatura ambiente en banda X para $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$ ($x=0.01; 0.02, 0.05$ y 0.10).

5.4.B.II. RPE

En las figuras 16 y 17 se muestran las líneas RPE a frecuencias $\nu=9.430GHz$ y $34.39GHz$, tomadas a temperatura ambiente, para las muestras $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$ con $x=0.01, 0.02, 0.05$ y 0.10 . Consistentemente con lo visto en los datos de susceptibilidad, las líneas de resonancia en ambas bandas poseen características similares a las observadas en Y_2BaCuO_5 , con tres componentes atribuidas a la simetría del entorno del ion Cu^{+2} (cap. 3). Los valores obtenidos de banda Q para $x=0.01$, $g_x=2.226(8)$, $g_y=2.115(9)$ y $g_z=2.053(8)$, coinciden con los medidos para el Cu^{+2} en Y_2BaCuO_5 , y no cambian sensiblemente con x . En banda X, se observa sólo una línea, con un campo de resonancia $H_r=319.2(2)mT$, que para esta frecuencia corresponde a un factor $g_{eff}=2.111(7)$, independiente de x . Este valor coincide con el promedio de los tres valores hallados en banda Q. Para ambas frecuencias utilizadas, la línea RPE se ensancha y disminuye su amplitud

al aumentar el contenido de Sm^{3+} , resultando apenas visible para $x=0.10$. La figura 18 muestra esta variación de ΔH_{pp} como función de x , y puede verse que tanto los valores como la dependencia de la curva son similares a los observados para $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ en la figura 6. En la figura 18 se muestra también la intensidad integrada en función de la concentración de Sm.

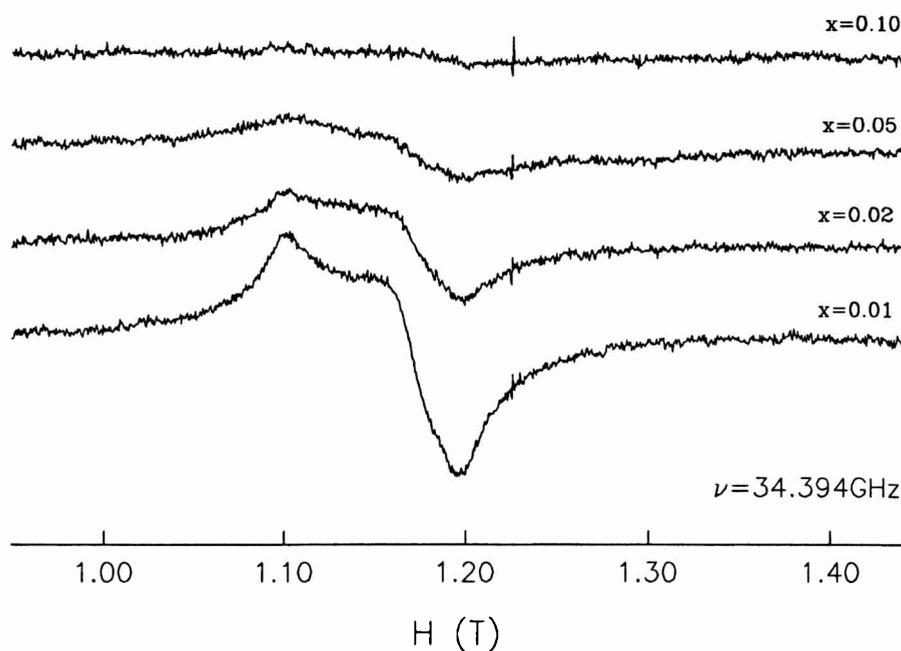


Figura 17

Líneas RPE en banda Q para $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$ ($x=0.01; 0.02, 0.05$ y 0.10), a $T=298\text{K}$.

Hemos realizado mediciones de las líneas RPE en función de la temperatura, en el rango $100\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$, para banda X en las distintas concentraciones de Sm. Encontramos un comportamiento similar en todas ellas por lo que, en la figura 19 se muestran sólo los resultados para las concentraciones extremas $x=0.01$ y $x=0.10$. En este rango de T , la línea no sufre corrimientos apreciables del campo de resonancia ($H_R=319.2\text{mT}$). Por el contrario, tanto la intensidad $I(T)$ como $\Delta H_{pp}(T)$ crecen para temperaturas decrecientes. Las intensidades para los distintos x tienen la dependencia esperada con T , vale decir, proporcional a la curva $\chi(T)$. Ambas curvas $I(T)$ y $\chi(T)$ aumentan en un factor ≈ 2 entre los límites del rango $100\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ (véanse las figs. 15 y 19).

5.5. Los Modelos.

En el capítulo 3 hemos aportado evidencia que indica que las interacciones Cu-Cu en Y_2BaCuO_5 están asociadas a planos magnéticos Cu-O, y que dentro de estos planos la coordinación del Cu es cuadrada. Se discutió además la posibilidad de 'encendido' de las interacciones *entre* planos, indicando que un tal acoplamiento debería ser pequeño dado el aislamiento entre los planos que se observa en la estructura. Este aislamiento de los planos Cu-O puede entenderse ya que los posibles caminos de intercambio que permiten la interacción *inter*-planar involucran al menos dos oxígenos, y también a los iones R^{+3} del sistema. Por tanto, al introducir iones R magnéticos podría esperarse promover las interacciones entre planos y, para algún valor de x, permitir el ordenamiento 3D de ambas subredes.

De los datos de susceptibilidad magnética para $(Y_{.99}Gd_{.01})_2BaCuO_5$, puede inferirse que las interacciones de baja dimensionalidad en la subred de Cu^{+2} están operando sin alteraciones esenciales a esta concentración de Gd. Para $x=0.01$, el sistema no logra "percolar" magnéticamente, vale decir, esta concentración de Gd es claramente insuficiente para generar los caminos de intercambio Cu-Gd-Cu necesarios para lograr el orden 3D.

Consistentemente con esto, la respuesta del sistema corresponde a la superposición de las interacciones de

los planos Cu-O más la señal paramagnética de los iones Gd^{+3} hasta 1.8K. Esto se refleja también en la señal RPE obtenida en banda Q (fig. 7), que es la superposición de una línea ancha correspondiente al Gd^{+3} , con otra esencialmente igual a la de Cu^{+2} en Y_2BaCuO_5 .

Para $x > 0.01$, la observación de las interacciones Cu-Cu a través de las medidas de susceptibilidad se dificulta ya que, en la región de $T \approx 20K$, la contribución paramagnética de la subred R^{+3} es de 10 a 10^2 veces mayor que la originada en los iones Cu^{+2} . Esto impide afirmar o descartar que este mismo tipo de interacciones 2D puedan estar presentes en todo el rango de x. Sin

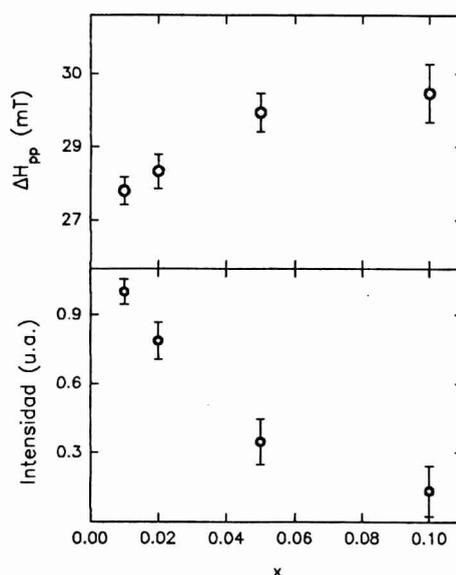


Figura 18. Variación del ancho de línea RPE y la intensidad $I(T)$, tomados a $T=298K$, para $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$, en función de x.

embargo, el corrimiento del campo de resonancia H_R de los iones Gd^{+3} observado a $T \approx 10-14K$ en muestras con $x=0.01$; 0.05 y 0.10 (figura 11) sugiere la aparición de un campo interno, que podría estar relacionado con el reordenamiento de los iones Cu^{+2} , ya que esta temperatura es similar a la temperatura de reordenamiento en Y_2BaCuO_5 . En este esquema, la similitud en las temperaturas de ambos fenómenos indicaría que las interacciones Cu-Cu no han sido modificadas para estas concentraciones de Gd^{+3} .

No hemos establecido claramente aún el origen de la línea RPE observada a campos bajos para $T < 20K$. Este tipo de resonancias de bajos campos son esperables en sistemas que posean algún tipo de estructura magnética que dé origen a una componente ferromagnética *neto*. Se han observado líneas RPE de esta naturaleza en sistemas con planos Cu-O similares al R_2BaCuO_5 , que muestran ferromagnetismo débil, como el R_2CuO_4 . En particular, Zysler y col.[ZYS91] han estudiado la aparición de una componente de bajo campo en monocristales de $(Gd_{0.02}Eu_{1.98})CuO_4$, asociándola a la aparición del ordenamiento del sistema con una débil componente FM. En estos sistemas, los momentos magnéticos de los Cu yacen en los planos CuO_2 , y son las interacciones del tipo Dzyaloshinski-Moriya las que originan este FM débil.

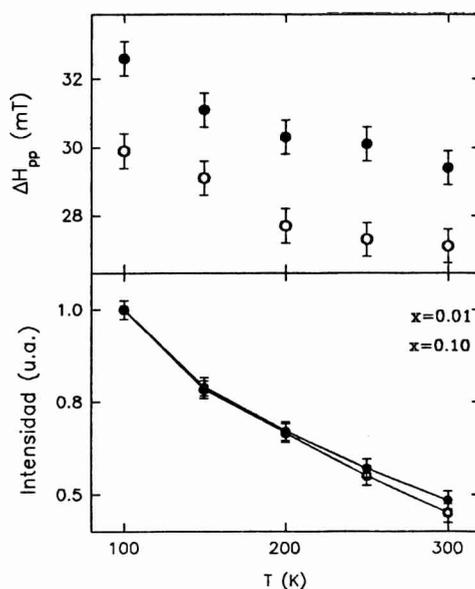


Figura 19. Variación del ancho de línea RPE ΔH_{pp} y la intensidad $I(T)$ en función de T , para $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_5$ para $x=0.01$ y 0.10 .

En el cap. 3 hemos indicado en qué forma las similitudes entre los sistemas Y_2CuO_4 e Y_2BaCuO_5 , podrían explicar el comportamiento magnético de este último, en términos del tipo de

interacciones descubiertas en el primero. Con las mismas consideraciones de la discusión de ese capítulo, en relación a la falta de mediciones angulares en monocristales de R_2BaCuO_3 , que permitan un estudio concluyente, los datos en la serie $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_3$ indican que existe un complejo comportamiento magnético en $T \approx 12K$, relacionado esencialmente con las interacciones de los planos Cu-O.

Como se mencionó anteriormente, en el sistema Gd_2BaCuO_3 , se observa sólo una temperatura de transición, contrariamente al resto de los compuestos R_2BaCuO_3 . Dadas las características de pico- λ de la transición observada a $T_N=12K$, es claro que dicha transición incluye a los iones Gd del sistema. Si asociamos esta temperatura a las T_{N1} listadas en la tabla 1, vemos que esta es la mayor de toda la serie. A pesar de cuidadosas mediciones en la región que corresponde a T_{N2} en otros R_2BaCuO_3 , (tabla I), no hemos observado manifestaciones de transición en la susceptibilidad magnética (fig. 4), si bien puede verse un pequeño pico a $T \approx 18K$ en la curva $C_p(T)$ de la figura 14 cuyo origen no está aclarado. Los datos de calor específico han mostrado que un 85% de la entropía correspondiente al sistema Gd+Cu desaparece en $T \approx 20K$. Dentro del error en la determinación de ΔS , el 15% restante deja abierta la posibilidad de contribuciones de iones Cu no ordenados por encima de esa temperatura, que pudieran provenir de las correlaciones de corto alcance en los planos Cu-O.

Un modelo que suponga sistemas Cu-Cu y R-R desacoplados no puede ser válido para R_2BaCuO_3 , ya que una simple "superposición lineal" de los resultados de Y_2BaCuO_3 y R_2BaZnO_3 de los caps. 3 y 4 nos conduciría a una única temperatura de transición $T_N=2.3K$ para Gd_2BaCuO_3 , y a *ninguna* para otros R^{+3} por encima de 1.8K. La hipótesis que, en Gd_2BaCuO_3 , una eventual transición 3D de la red de Cu está enmascarada por el momento magnético de los Gd ($\mu \approx 8\mu_B$), no es consistente con el hecho que en los sistemas R_2BaCuO_3 con $R=Dy^{+3}$ y Ho^{+3} ($\mu \approx 10\mu_B$) se observan claramente dos temperaturas de orden.

Teniendo en cuenta la diferencia entre las temperaturas de orden encontradas para Gd_2BaZnO_3 y Gd_2BaCuO_3 , la relación $\Theta(Gd_2BaZnO_3) \approx \Theta(Gd_2BaCuO_3)$ refuerza lo sugerido en el capítulo 4 respecto de la frustración magnética presente en Gd_2BaZnO_3 , e indica un acople mensurable de ambas subredes. Este acople entre iones Cu y Gd queda evidenciado además por el angostamiento de la línea RPE del Gd^{+3} provocado por la interacción de intercambio con la subred de Cu^{+2} , ya que

$$\frac{\Delta H_{PP}^{(Gd_2BaZnO_3)}}{\Delta H_{PP}^{(Gd_2BaCuO_3)}} \approx 3 \quad (1)$$

Esto sugiere que la mayor temperatura de orden en $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, podría deberse a nuevos caminos de intercambio Gd-Gd que introducen los iones Cu y que permiten, a través de la formación de nuevos caminos de intercambio, superar la frustración a una temperatura más alta que en $\text{Gd}_2\text{BaZnO}_5$. Así pensado, el modelo supone el ordenamiento simultáneo de los iones Cu^{+2} y Gd^{+3} , y de este modo la división en subredes de Cu y Gd deja de ser útil, ya que cada subred AFM contendría ambos tipos de iones. Sin embargo, la generalización de este modelo a otros R_2BaCuO_5 , *no* explica el origen de las dos transiciones observadas, a menos que se incluyan procesos *ad-hoc* de reordenamiento en el sistema $\text{R}+\text{Cu}$.

Las medidas preliminares de susceptibilidad sobre el sistema $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$, en el rango de bajas concentraciones de Sm, mostradas en este capítulo, coinciden con los resultados para $\text{R}=\text{Gd}$, ya que se observan las mismas interacciones Cu-Cu que en Y_2BaCuO_5 . Por otro lado, los datos RPE muestran que la línea de resonancia disminuye rápidamente su amplitud, y para $x \approx 0.10$ resulta prácticamente invisible, haciendo impracticable el estudio RPE para mayores concentraciones. Por tanto, creemos que en este caso son necesarias ulteriores mediciones de susceptibilidad magnética en el rango $x > 0.5$, a fin de investigar la transición entre el comportamiento 2D visto en la figura 15 y el reportado para $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$, donde se observan dos temperaturas de transición.

5.6. Conclusiones.

En este capítulo hemos presentado mediciones de RPE, susceptibilidad magnética y capacidad calorífica en las series $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ y $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$. Hemos encontrado evidencia del comportamiento 2D de los iones Cu para bajas concentraciones de R ($x \leq 0.10$), tanto en la susceptibilidad magnética como en las líneas RPE. Si bien los diferentes momentos magnéticos hacen imposible discernir, para $x > 0.15$ en $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$, la contribución de los Cu a la susceptibilidad, es plausible que las mismas interacciones Cu-Cu estén operando para mayores concentraciones. Hemos mostrado además que, para $x = 0.75$, la temperatura de orden $T_N = 12\text{K}$ observada en $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, se corre por debajo de 1.8K , indicando que un 25% de Y^{+3} presente interrumpe los caminos de intercambio existentes en este compuesto.

A través de las mediciones realizadas en $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$ hemos observado claramente la persistencia de las interacciones Cu-Cu en las curvas $\chi(T)$, pero en este caso las líneas RPE desaparecen para $x \approx 0.10$, debido posiblemente a modificaciones que el ion Sm introduce en la relajación spin-red del sistema. En este sistema, resta aún realizar medidas de susceptibilidad

sistemáticas en todo el rango de concentraciones de Sm, a fin de localizar la transición entre los comportamientos 2D y 3D observados en Y_2BaCuO_3 y Sm_2BaCuO_3 , respectivamente.

Para establecer algún modelo que intente explicar las diferentes temperaturas de orden en R_2BaCuO_3 , será necesario extender las medidas presentadas aquí para $R=Gd$ y Sm , a mayor número de compuestos, estudiando particularmente los rangos de concentraciones de las series $(Y_{1-x}R_x)_2BaCuO_3$ cercanas a los extremos $x=0$ y $x=1$. La interpretación de las diferencias entre las modificaciones en los comportamientos magnéticos, en función de las características de cada ion, podrá aportar nuevas claves para entender las interacciones R-Cu en estos compuestos.

Oinos.- Pero yo imaginé que en esta existencia todo me sería dado a conocer al mismo tiempo, y que alcanzaría así la felicidad por conocerlo todo.

Agathos.- ¡ Ah, la felicidad no está en el conocimiento sino en su adquisición! La beatitud eterna consiste en saber más y más; pero saberlo todo sería la maldición de un demonio.

E. A. Poe, "El poder de las palabras"

CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis hemos investigado las propiedades magnéticas de la serie de óxidos $Pnma$ - R_2BaMO_3 , para $R=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$ y $M=Cu, Zn$, con el propósito de establecer un modelo de las interacciones magnéticas que operan en estos óxidos. Frente a la complejidad del sistema, y la diversidad de resultados existentes en la literatura, hemos creído imprescindible diseñar una estrategia de aproximación a este problema, consistente en la caracterización previa de los sistemas Y_2BaCuO_3 y R_2BaZnO_3 , con el propósito de entender las interacciones Cu-Cu y R-R en forma separada, para luego avanzar en el estudio comparativo de los sistemas R_2BaCuO_3 . El desarrollo de estas ideas nos llevó a caracterizar, a través de RPE, Magnetización d.c. y Capacidad Calorífica el comportamiento magnético de los componentes Y_2BaCuO_3 y R_2BaZnO_3 , de esta familia, obteniendo así una comprensión más acabada de las interacciones R-R y Cu-Cu en estos sistemas. En una etapa posterior, hemos investigado las series dopadas $(Y_{1-x}Gd_x)_2BaCuO_3$ e $(Y_{1-x}Sm_x)_2BaCuO_3$, analizando la influencia de la dilución magnética sobre las interacciones de los sistemas R_2BaCuO_3 . Dentro del marco general mencionado, los resultados relevantes de las investigaciones que constituyen esta tesis se enumeran a continuación.

En relación a las interacciones Cu-Cu, hemos analizado los resultados de magnetización d.c. y RPE en el sistema Y_2BaCuO_3 , a través de modelos de distinta complejidad, extendiendo mediciones previas de otros autores tanto en temperaturas como en campos. Este estudio sistemático del Y_2BaCuO_3 nos permitió, además de caracterizar con mayor precisión el comportamiento conocido, hallar evidencia de comportamientos inéditos. En efecto, hemos caracterizado al Y_2BaCuO_3 con un modelo AFM de Heisenberg 2D, cuyos parámetros coinciden dentro de un 5% con los esperados para dicho modelo con $S=1/2$. De los resultados de susceptibilidad, hemos hallado el valor de la constante de intercambio *intra-planar* $J/k=-15.9K$. Como resultado de la medición a bajos campos, hemos hallado evidencia que sugieren comportamiento metamagnético de los planos Cu-O del sistema en la región $H \approx 1T$ y $T \approx 11K$, y se discutieron las similitudes entre este comportamiento y los resultados hallados para otros cupratos relacionados, mencionándose además las limitaciones para modelizar este sistema a partir de datos en muestras policristalinas.

El estudio de las interacciones R-R nos condujo a caracterizar, mediante RPE y magnetización d.c., la familia de compuestos R_2BaZnO_3 . Hemos hallado que solamente para $R=Gd$ el sistema se ordena 3D con una temperatura de Néel $T_N=2.3(1)K$, cuyo pequeño valor respecto al observado en Gd_2BaCuO_3 puede entenderse a partir de interacciones AFM competitivas que generan un alto grado de frustración magnética. Se discutieron las evidencias en favor de una

posible temperatura de orden por debajo de 1.8K para $\text{Dy}_2\text{BaZnO}_5$ y $\text{Ho}_2\text{BaZnO}_5$, a partir de las desviaciones que estos sistemas muestran a bajas temperaturas. Hemos caracterizado al $\text{Eu}_2\text{BaZnO}_5$ como un paramagneto de Van Vleck, mostrando que para temperaturas mayores que $\approx 100\text{K}$, comienzan a poblarse los estados excitados del multiplete electrónico del Eu^{+2} . Tanto para este ion como para el Sm^{+3} , hemos discutido la validez de la aproximación $\Delta E > kT$ donde ΔE es la separación entre estados excitados, y hemos calculado el esquema de niveles de energías de los multipletes electrónicos a partir de la expresión completa de la susceptibilidad magnética.

Finalmente, como primer paso en la investigación de las interacciones en los sistemas R_2BaMO_5 , hemos realizado mediciones de magnetización y RPE en las series $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ e $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$ con distintos grados de dopaje. Hemos encontrado que, a bajas concentraciones de R, las interacciones Cu-Cu de tipo 2D medidas en Y_2BaCuO_5 , permanecen operativas, tanto para Gd como para Sm. Por otro lado, a través del corrimiento del campo de resonancia del Gd en $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ hasta $x=0.10$, hemos mostrado evidencia de procesos de reordenamiento del sistema Cu, similares a los vistos en Y_2BaCuO_5 , para $T \approx 12\text{K}$. Sin embargo, la manifestación del metamagnetismo en la susceptibilidad a campos bajos desaparece en $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$, lo que sugiere diferentes grados de interacción R-Cu para $\text{R}=\text{Gd}$ y Sm .

Si bien los resultados del capítulo 5 permiten afirmar que para bajas concentraciones de R las interacciones Cu-Cu no se alteran sustancialmente, resta aún un estudio cuidadoso en el otro extremo de la serie $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$, vale decir, para x cercanos a 1. Hemos mostrado que la temperatura de orden en $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, disminuye abruptamente con el contenido de Y^{+3} , pasando de $T_N=12\text{K}$ para $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$, a estar por debajo de 1.8K para $(\text{Y}_{.25}\text{Gd}_{.75})_2\text{BaCuO}_5$. De aquí surge la necesidad de realizar investigaciones detalladas para contenidos de Y^{+3} del orden de $\approx 1\%$, que permitan observar cómo se modifican las interacciones del sistema. En la misma línea, sería interesante realizar mediciones de susceptibilidad para mayores contenidos de Sm en $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$, ya que la diferencia de momentos efectivos entre Cu y Sm permitiría observar eventuales desviaciones del modelo de Heisenberg 2D encontrado para $x \leq 0.10$.

De los resultados de los capítulos 3, 4 y 5, puede verse que las interacciones magnéticas en $(\text{Sm-Gd})_2\text{BaCuO}_5$ no responden a una simple superposición de las interacciones presentes en Y_2BaCuO_5 y $(\text{Sm-Gd})_2\text{BaZnO}_5$. Si bien los datos obtenidos para pequeños x en $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{BaCuO}_5$ e $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{BaCuO}_5$ muestran que tal superposición es válida, la existencia de *dos* temperaturas de orden para $\text{R}=\text{Sm}$ y *una* para $\text{R}=\text{Gd}$ en R_2BaCuO_5 indica que, para $x=1$, las interacciones R-Cu son del mismo orden de magnitud que las R-R y Cu-Cu, por lo que el comportamiento resulta esencialmente diferente. En efecto, bajo estas condiciones, no sería posible una separación definida entre subsistemas R y Cu, sino que debería considerarse el conjunto R+Cu.

Estos resultados han sido discutidos en función de los modelos existentes en la literatura, que suponen dos subsistemas magnéticos R-R y Cu-Cu, y se analizaron las discrepancias de tales modelos con la existencia de dos temperaturas de orden. A pesar del estudio sistemático de la familia, no hemos podido hallar correlaciones evidentes entre las temperaturas de orden en R_2BaCuO_3 y el comportamiento de los sistemas R_2BaZnO_3 (o propiedades de los iones R), que puedan indicar el origen de las diferentes T_{N1} y T_{N2} observadas. Como se indicara más arriba, creemos que es necesario investigar los efectos de dilución magnética para los diferentes R, tanto en la estructura de los Cu (mediante el dopaje con Zn) como en la de los R (mediante Y). El análisis de tales resultados indicaría si los efectos de la dilución en cada red responden a un modelo general o dependen de las características particulares de cada ion R^{+3} .

The thing that teases the mind over and over for years, and at last gets itself put down rightly on paper -whether little or great, it belongs to Literature.

- Sarah Orne Jewett

REFERENCIAS

- [ABR70] A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, Oxford, (1970).
- [AGL88] N.I. Agladze, G.G. Chepurko and M.N. Popova, Phys. Lett. A133, 260 (1988).
- [ALO90] J.A. Alonso, J. Amador, J.L. Martínez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carvajal and R. Sáez-Puche, S.S. Comm 76, 467 (1990).
- [AMA90] J. Amador, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero, F. Fernandez, R. Sáez-Puche, and J. M. Campa, Phys. Rev. B 42, 4337 (1990).
- [AMA92] J. Amador, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero, F. Fernandez, R. Sáez-Puche, and J. M. Campa, Phys. Rev. B 42, 4337 (1990).
- [ARR57] A. Arrott, Phys. Rev. 108, 1394 (1957).
- [BAR89] J. M. Barandiaran, D. Gignoux, J. Rodriguez-Fernández and D. Schmitt, Physica B 154, 293 (1989).
- [BAT94] B. Batlogg, S.W. Cheong and L.W. Rupp, Physica B 194 Pt1, 173 (1994).
- [BON64] J.C. Bonner y M.E. Fischer, Phys. Rev. 135, A640 (1964).
- [BOO92A] P. Boolchand and D. McDaniel, Hyp. Int. 72, 125 (1992).
- [BOO92B] P. Boolchand, S. Pradhan, Y. Wu, M. Abdelgadir, W. Huff, D. Farrell, R. Coussement, and D. McDaniel, Phys. Rev. B 45, 921 (1992).
- [BRE67] C. Brecher, H. Samelson, A. Lempicki, R. Riley and T. Peters, Phys. Rev. 155, 178 (1967).
- [BUR92] R. Burriel, M. Castro, C. Piqué, A. Salnas-Sánchez and R. Sáez-Puche. J. Magn. Magn. Mat. 104-107, 627 (1992).
- [BUT93] R. H. Buttner and E. N. Maslen, Acta Cryst. B 49, 62 (1993).
- [CAR78] R.L. Carlin and A.J. van Duyneveldt, Magnetic Properties of Transition Metal Compounds, Inorganic Chemistry Concepts Vol.2, Springer-Verlag, 1978.
- [CAS92] M. Castro, R. Burriel, A. Salinas-Sanchez, and R. Sáez-Puche, J. Mag. Mag. Mat. 104, 619 (1992).
- [CAU91] M.T. Causa, M. Toar, X. Obradors, A. Labarta and J. Tejada, PRB 44, 4455 (1991).
- [CHA89] T. Chattopadhyay; P.J. Brown, U. Köbler and M. Wilhelm, Europhys. Lett., 8, 685 (1989).
- [CHE89] S-W Cheong, J.D. Thompson and Z. Fisk, PRB 39, 4395 (1989).
- [DIT94] J.F. Ditusa, S.W. Cheong, C. Broholm, G. Aeppli, L.W. Rupp and B. Batlogg, Physica B 194 Pt1, 181 (1994).
- [DOM74] C. Domb, Ising Model, Phase Transitions and Critical Phenomena Vol.3, Academic Press, 1974.

- [DOR74] E. Dorman and V. Jaccarino, *Phys. Lett.* **48A**, 81 (1974).
- [EPS69] L. M. Epstein and D.K. Straub, *Inorg. Chem.* **8**, 560 (1969).
- [FER89] F. Fernández, R. Sáez-Puche, C. Casales, C. M. Marcano and I Rasines, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, (1989).
- [FRE30] S. Freed, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 2702 (1930).
- [FRI57] J.J. Fritz and H.L. Pinch, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3644 (1957).
- [GAN89] P. Ganguly, K. Sreedhart, A.R. Raju, G. Damazeau and P. Hagenmuller, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 213 (1989).
- [GOL92] I. V. Golosovskii, V.P. Plakhtii, V.P. Kharchenkov, J. Zoubkova, B.V. Mill, M. Bonnet and E. Roudaut, *Sov. Phys. Solid State* **34**, 782 (1992).
- [GOL93] I.V. Golosovskii; P. Böni and P. Fischer, *S.S.Comm.*, **87**, 1035 (1993).
- [GOY94] G.F. Goya, S.J. Stewart, A.E. Goeta, A.G. Grunfeld, G. Punte and R.C. Mercader, *JMMM* **138**, 147 (1994).
- [GOY95] G.F. Goya, R.C. Mercader, L.B. Steren, R.D. Sánchez, M.T. Causa and M. Tovar, to be published.
- [GRE71] N. N. Greenwood and T. C. Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, London, (1971).
- [GRO92] Y. Gros, F. Hartmann-Boutron, J. Odin, A. Berton, P. Strobel and C. Meyer, *JMMM* **104-107**, 621 (1992).
- [HAZ87] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross, H.K. Mao, C.G. Hadidiacos, P.H. Hor, R.L. Meng and C.W. Chu, *PRB*, 7238 (1987).
- [HER93] J. Hernández-Velasco and R. Sáez-Puche, *J. Alloys and Compounds* **198**, 63 (1993).
- [HOL69] L. Holmes, R. Sherwood and L.G. Van Uitert, *Phys. Rev.* **178**, 576 (1969).
- [HUB75] D. L. Huber, *Phys. Rev. B* **12**, 31 (1975).
- [ISI25] E. Ising, *Zeit. f. Physik* **31**, 253 (1925).
- [JON74] L.J. de Jongh and A.R. Miedema, *Advances in Physics*, **23**, 1 (1974).
- [KAN87] K. Kanoda, T. Takahashi, T. Kawagoe, T. Mizoguchi, S. Kagoshima, and M. Hasumi, *Jap. J. App. Phys.* **26**, 2018 (1987).
- [KAS56] P.W. Kasteleijn and J. Van Kranendonk, *Physica* **22**, 367 (1956).
- [KAZ90] Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, B.V. Mill, V.V. Moshchalkov, V.N. Orlov, V.V. Snegirev and Ja. Zoubkova, *JMMM* **86**, 124 (1990).
- [KIM81] N. Kimizuka, E.T. Takayama and S. Horiuchi; *J. Solid State Chem.* **42**, 322 (1982).
- [KOB88] T. Kobayashi, H. Katsuda, K. Hayashi, M. Tokumoto and H. Ihara, *Jap. J. App. Phys.* **27**, L670 (1988).
- [KOJ87] K. Kojima, K. Ohbayashi, M. Udagawa and T. Hihara, *Jap. J. App. Phys.* **26**, 766

(1987).

[KOL92] O.D. Kolotii and V.A. Blinkin, *Sov. Phys. Solid State* **34** (5), 774 (1992).

[KUN88] K. Oka, K. Nakane, M. Ito, M. Saito and H. Unoki, *Japanese Journal of App. Phys.* **27**, L1065 (1988).

[LEV90] R. Z. Levitin, B.V. Mill, V.V. Moshchalkov, N.A. Samarin, V.V. Snegirev and J. Zoubkova. *J. Magn. Magn. Mat* **90-91**, 536 (1990).

[LIN70] M.E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 101 (1970).

[LIN90] M.E. Lines and F. Eibschutz, *Physica C* **166**, 235 (1990).

[LOW63] "Proceedings of the first International conference on Paramagnetic Resonance", Ed. W. Low, Academic Press, vol.I, 130 (1963).

[MAR74] J.L. Martin, *Computer Techniques for Evaluating Lattice Constants, Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol.3, Academic Press, 1974.

[MAS88] A. Mascarenhas, S. Geller, L. C. Xu, H. Katayama-Yoshida, J. I. Pankove, and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 242 (1988).

[MAT93] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **48**, 4352 (1993).

[MEH88] F. Mehran, S. Barnes, E. A. Giess and T. R. McGuire, *Solid State Comm.* **67**, 55 (1988).

[MER66] N.D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).

[MEY90] C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, Y. Gros, P. Strobel, J. L. Tholence, and M. Pernet, *Solid State Comm.*, **74**, 1339 (1990).

[MIC82A] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **39**, 161 (1982).

[MIC82B] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **42**, 176 (1982).

[MIC82C] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982).

[MIC83] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **49**, 150 (1983).

[NUÑ91] L. Nuñez and D. Rogers, *Phys. Rev. B* **44**, 4526 (1991).

[OGU55] T. Oguchi, *Prog. Theoret. Phys. (Kyoto)* **13**, 148 (1955).

[ONG88] E. W. Ong, B. L. Ramakrishna and Z. Iqbal, *Solid State Comm.* **66**, 171 (1988).

[ONS44] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).

[PAL87] T.T.M. Palstra, G.J. Nieuwenhuys, R.F.M. Vlastuin, J. van den Berg, J.A. Mydosh and K.H.J. Buschow, *JMMM* **67**, 331 (1987).

[PAU92] I. V. Paukov, M. N. Popova and B. V. Mill, *Phys. Lett. A* **169**, 301 (1992).

[POP90] M.N. Popova and G.G. Chepurko, *JETP Lett.* **52**, 562 (1990).

[RIC69] R. Rickards, C. E. Johnson, and H. A. O. Hill, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2847 (1969).

[ROU92] A. Rouco, X. Obradors, M. Tovar, P. Bordet, D. Chateigner and J. Chenavas, *Europhys. Lett.* **20**, 651 (1992).

- [ROU93] A. Rouco, Tesis Doctoral, Institut de Ciencia de Materials de Barcelona, CSIC, UAB (1993).
- [RUS74] G.S. Rushbrooke, G.A. Baker, JR. and P.J. Wood, Heisemberg Model, Phase Transitions and Critical Phenomena Vol.3, Academic Press, 1974.
- [SAC94] V. Sachan, D.J. Buttrey, J.M. Tranquada, G. Shirane PRB **49**, 14 (1994).
- [SAE83] R. Sáez-Puche, M. Norton, T.R. White and W.S. Glaunsinger, J. Solid State Chem. **50**, 281 (1983).
- [SAE91] R. Sáez-Puche, J. M. Martín-Llorente, and J. M. Coronado, J. Less-Common Met. **175**, 131 (1991).
- [SAE94] R. Sáez-Puche and J. Hernandez-Velasco, Adv. Materials Research **1**, 65 (1994).
- [SAL90] A. Salinas-Sanchez, R. Sáez-Puche and A. Alario-Franco, J. Solid State Chem. **89**, 361 (1990).
- [SAL91] A. Salinas-Sanchez, R. Sáez-Puche, J. Rodríguez-Carvajal and J.L. Martínez, J. Solid State Commun. **78(6)**, 481 (1991).
- [SAL92] A. Salinas-Sanchez, R. Sáez-Puche, F. Fernández, A. Andrés, A.E. Lavat and E.J. Baran, J. Solid State Chem. **99**, 63 (1992).
- [SAL93] A. Salinas-Sanchez and R. Sáez-Puche, Solid State Ionics **63-65**, 927 (1993).
- [SAR88] C. Saragovi-Badler, F. Labenski de Kanter, M. T. Causa, S. M. Dutrús, C. Fainstein, L. B. Steren, M. Tovar, and R. Zysler, Solid State Comm. **66**, 381 (1988).
- [SCH86] S. Schiffler and H.K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. **532**, 10 (1986).
- [SCH87] S. Schiffler and H.K. Müller-Buschbaum, J. Less Common Met. **128**, 117 (1987).
- [SEA89] C.L. Seaman, N.Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E.A. Early, S. Ghamathy, B.W. Lee, J.T. Markert, J.J. Neumeier, P.K. Tsai and M.B. Maple, Physica C **159**, 391 (1989).
- [SKT91] A. Skthivel and R.A. Young, DBWS-9006PC, Program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta, (1991).
- [SMA63] J.S. Smart, *Magnetism* Vol.III, cp 2. G.T. Rado and H. Suhl editors, 1963.
- [SON90] P. Sonne and H.K. Müller-Buschbaum, J. Less Common Met. **167**, 193 (1990), y las referencias en este trabajo.
- [STA68] H.E. Stanley, Phys. Rev. **176**, 718 (1968).
- [STA74] H.E. Stanley, D-vector Model or "Universality Hamiltonian: Properties of Isotropically-Interacting D-Dimensional Classical Spins", Phase Transitions and Critical Phenomena Vol.3, Academic Press, 1974.
- [STA90] J.K. Stalick and W. Wong-Ng, Mater. Lett. **9**, 401 (1990).
- [STE76] M. Steiner; J. Villain and C.G. Windsor, Advances in Physics, **25**, 691 (1976).
- [STE93] L.B. Steren, A. Fainstein, M. Tovar, A. Rouco, F. Perez X. Obradors, J. Mira, J. Rivas,

- S.B. Oseroff y Z. Fisk, *J. Appl. Phys.* **73** 5710 (1993).
- [THI90] T. Thio, C.Y. Chen, B.S. Freer, D.R. Gabe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, P.J. Picone, N.W. Preyer, R.J. Birgeneau, *Phys. Rev.* **B41**, 231 (1990).
- [TOV89] M. Tovar, D. Rao, J. Barnett, S. Oseroff, J.D. Thompson, S-W. Cheong, Z. Fisk, D.C. Vier and S. Schultz, *PRB* **39**, 2661 (1989).
- [TRO87] R. Troć, Z. Bukowski, R. Horyń and J. Klamut; *Phys. Lett. A* **125**, 222 (1987).
- [VAN65] J.H. Van Vleck, "The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford Univ. Press, London (1965).
- [WAT88] S. F. Watkins and F.R. Fronczek, *Act. Cryst. C* **44**, 3 (1988).
- [WEI07] P. Weiss, *J. Phys. Radium* **4**, 661 (1907).
- [WIC68] H. H. Wickman and A. M. Trozzolo, *Inorg. Chem.* **7**, 1848 (1968).
- [WIL26] E.H. Willams, *Phys. Rev.* **27**, 484 (1926), y referencias dentro.
- [WON89] W. Wong-Ng, M.A. Kuchinsky, H.F. McMurdie and B. Paretzkin, *Powder Diffrac.* **4**, 2 (1989).
- [ZYS91] R.D. Zysler, M. Tovar, C. Rettori, D. Rao, H. Shore, S. Oseroff, D.C. Vier, S. Schultz, Z. Fisk and S-W. Cheong, *PRB* **44**, 9467 (1991).

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS UTILIZADOS

1D: Monodimensional.

2D: Bidimensional.

3D: Tridimensional.

AFM: Antiferromagnético.

C-W: Curie-Weiss (ley de).

DPPH: α , α' -difenil- β -picrilhidracilo.

DSAT: Desarrollo en Serie de Alta Temperatura.

EAO: Espectroscopía de Absorción Óptica de Alta Resolución.

FM: Ferromagnético.

\mathcal{H}_ϕ : Hamiltoniano de pares (Oguchi).

H_r : Campo de resonancia RPE.

ICA: Interacciones de Corto Alcance.

OCA: Orden de Corto Alcance.

OLA: Orden de Largo Alcance.

SQUID: Superconducting Quantum Interferometric Device.

T_1 : Temperatura del máximo de la derivada $d(\chi \cdot T)/dT$

T_c : Temperatura crítica.

T_N : Temperatura de Néel.

T_R : Temperatura de Reordenamiento de spins.

VMP: Vecinos más Próximos.

Z_p : Función de partición de pares.

ΔH_i : Ancho de línea intrínseco, calculado por análisis numérico.

ΔH_{pp} : Ancho de línea "pico a pico".

$\Delta H_{pp}(\infty)$: Ancho de línea "pico a pico" para $T \rightarrow \infty$.

The average Ph. D. thesis is nothing but a transference of bones from one graveyard to another.

- J. Frank Dobie

APÉNDICES

A. Preparación de las muestras.

Si se tiene la intención de preparar muestras de cualquier compuesto para investigar sus propiedades, es imprescindible el control de las variables del proceso de preparación para producir muestras monofásicas y homogéneas. Pero resulta claro que, a priori, no puede saberse *cuáles* de los incontables parámetros en juego serán los que resulten relevantes para conseguir las propiedades antes mencionadas. Más aún, el carácter monofásico y homogéneo de una muestra estará determinado en gran parte por el tipo y sensibilidad de las técnicas utilizadas en las investigaciones ulteriores.

De lo anterior se desprende que es necesario un *criterio* que permita delimitar el proceso de preparación, considerándolo "puesto a punto" cuando ese criterio sea satisfecho. En este trabajo de tesis, hemos elegido el criterio de *repetitividad* como base para suponer que se ha logrado algún grado de control de las variables relevantes en la preparación. Esta repetitividad está asociada claramente con la sensibilidad de cada técnica en particular en detectar propiedades indeseadas. De este modo, por ejemplo, mientras que el tiempo de horneado puede ser importante para la existencia de pequeñas fracciones de fases superconductoras (detectables por SQUID dada su total expulsión del flujo magnético por debajo de T_c), estas fracciones pueden ser hasta 1/100 veces el mínimo detectable por espectroscopía Mössbauer o Difracción de RX.

Casi todas las mediciones de este trabajo han sido realizadas sobre al menos dos muestras distintas de la misma composición, obtenidas en diferentes procesos. Salvo cuando se menciona lo contrario, los datos reportados han sido esencialmente iguales en ambas muestras, satisfaciendo así el criterio mencionado de repetitividad.

En ningún caso se han observado diferencias sistemáticas atribuibles a los distintos métodos de preparación, e incluso en los casos que mencionaremos en que no se pudo lograr alguna sustitución total, los resultados han sido insensibles a los diferentes procesos utilizados.

Para sistemas con más de una componente, como es el caso de los óxidos ternarios, es de gran importancia el conocimiento del diagrama de fases que generan las distintas componentes. En el caso de los óxidos mixtos $Pnma-R_2BaMO_3$, que constituyen el tema de esta tesis, con tres óxidos

componentes de partida, el correspondiente diagrama de fases no ha sido construido hasta la fecha. Sin embargo, existen trabajos sobre algunas regiones aisladas de este diagrama, vale decir sobre alguno de los compuestos originados como fases espurias de estas fases verdes[KUN88]. La mayor parte del trabajo realizado sobre la estabilidad del R_2BaMO_3 , proviene del estudio comparativo entre estos sistemas y la fase superconductora $YBa_2Cu_3O_7$, y, en mucho menor grado, con los isoestructurales $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (R=tierra rara).

Otra cantidad importante de investigaciones han sido realizadas sobre algunos de los componentes binarios, por ejemplo el óxido $BaCuO_2$ y otros sistemas parientes como R_2CuO_4 y $R_2Cu_2O_5$ [SAE83; KIM81; KAZ90; TRO87] pero en estos casos los sistemas son estudiados *per sé*, y no en sus estabilidades relativas frente al R_2BaMO_3 .

Dada la carencia de un diagrama de fases como base de partida para la elección de los parámetros más adecuados para la estabilidad del sistema R_2BaMO_3 , han surgido a lo largo de este trabajo de tesis numerosos problemas relacionados a la obtención de muestras monofásicas. Hemos intentado por consiguiente obtener un conocimiento empírico lo más acabado posible sobre las condiciones que favorecen el crecimiento de cristales de las fases buscadas. Los diferentes métodos de preparación desarrollados han tenido por tanto, como objetivo central, obtener el mejor manejo de las variables involucradas para lograr muestras monofásicas y homogéneas. Estos métodos son los descritos a continuación.

A.1. Reacción Sólida.

Este es el método de preparación más extensamente reportado en la literatura sobre preparación de sistemas R_2BaMO_3 , [MIC81, MIC82A, MIC82B, MIC83, SAE83, SCH87]. Las muestras se obtuvieron mezclando cantidades estequiométricas de los óxidos de partida: R_2O_3 (99.999%) R=Y, Gd, Eu, Sm, Ho, Dy; MO (99.999%) M=Cu, Zn; Fe_2O_3 (99.99) y CO_3Ba (99.999%). Mezclamos luego estos óxidos en mortero de ágata, utilizando una o dos gotas de acetona durante el proceso, para homogeneizar la mezcla. Una vez mezclados, el polvo resultante se compactó en una prensa, con presiones variables entre 1 y 6 Toneladas, en pastillas de 1cm de diámetro y 2-5mm de espesor. Las pastillas se hornearon a 500C por 12 horas. El proceso de molienda y posterior empastillado se repitió tres veces más, con horneadas intermedias de 20-24hs a $T=900^\circ C$. Las muestras obtenidas con M=Zn presentan un color blanco-grisáceo, excepto para R=Sm, color rosado suave. Por otro lado, los compuestos R_2BaCuO_3 son sin excepción de color verde claro.

Las pastillas resultantes son de muy distinta dureza, según los componentes R y M del sistema. Como regla general, las pastillas con M=Zn resultan mucho mas frágiles que las de

M=Cu; asimismo aumenta la fragilidad para R=Y respecto a las tierras raras. Por supuesto, al aumentar la presión del empastillado resultan pastillas más duras y compactas.

A.2. Reacción por vía húmeda.

Este método consiste en la disolución de los óxidos reactantes (en cantidades estequiométricas) en una solución de HNO₃ diluida ($\approx 3-5\%$). La solución resultante es evaporada lentamente hasta obtener un barro precipitado, que es calcinado a 500 °C para eliminar los nitratos presentes. Este barro ya seco es molido finamente en mortero de ágata, y luego empastillado en forma idéntica a la descrita para la reacción sólida. Este método permitiría, en principio, una mezcla a nivel molecular dentro de la solución, pero en la práctica la limitación a esa mayor homogeneidad está dada por las distintas solubilidades de los componentes en el ácido nítrico.

La mayor utilidad de este método se relaciona con la fabricación de las muestras con pequeños porcentajes de dopado, ya que la disolución en ácido nítrico permite que las pequeñas cantidades involucradas ($\approx 1\text{mg}$) se incorporen en forma homogénea al barro de precipitado.

Por otro lado, este método fué necesario para la preparación de muestras dopadas con ⁵⁷Fe al 1% que se utilizaron en medidas Mössbauer (que no se presentan en esta tesis). En este caso, el ⁵⁷Fe de partida es provisto como Fe⁰, por lo que el medio ácido es el vehículo para la oxidación y posterior incorporación del Fe⁺³ a la mezcla.

*I pass with relief from the tossing sea
of Cause and Theory to the firm ground of
Result and Fact.*

-Sir. Winston S. Churchill

B. Detalles Experimentales.

B.1. Superconducting Quantum Interferometric Device (SQUID).

Para las mediciones de magnetización d.c. hemos utilizado un sistema de interferencia cuántica, conocido como SQUID. El equipo es un magnetómetro Quantum Design, modelo MPMS, perteneciente al Programa de Superconductividad del Centro Atómico Bariloche.

Este magnetómetro superconductor de interferencia está compuesto básicamente de los siguientes componentes:

- a) Un imán superconductor que provee un campo magnético altamente estable, y reversible, en el rango $-5 \leq H \leq 5$ Tesla.
- b) El sistema de control de temperatura, que incluye el baño de He líquido que controla la temperatura tanto del imán superconductor como del sistema de detección; y el sistema de regulación de flujo de gas que controla la temperatura en la zona de la muestra, permitiendo medidas entre 1.8 y 300K.
- c) El detector SQUID, que incluye la electrónica de amplificación de señal y filtros de ruido, y las bobinas de detección primarias y secundarias.
- d) La computadora de control del sistema, de configuración semejante a una IBM PC 486 de uso personal, encargada del manejo de todas las operaciones del sistema de medida, así como del análisis de los datos mediante algoritmos de conversión.

El procedimiento normal de medición consiste en posicionar la muestra debajo de las bobinas de detección dentro del dewar que contiene al anillo superconductor, para luego desplazar la muestra a través de las bobinas de medición mientras se registra la señal de salida del detector SQUID. Esta señal se obtiene en forma de un voltaje de salida, variable según el desplazamiento de la muestra respecto del arreglo de bobinas detectoras. Mientras se desplaza la muestra, se toma un gran número

de lecturas del voltaje de salida del SQUID, y se promedian varios de estos barridos verticales para cada determinación de la magnetización. El sistema posee tres algoritmos alternativos para calcular la magnetización, que incluye en cada paso la comparación con las calibraciones internas que se guardan en memoria. Según sea la amplitud de la señal, desviación del centrado, etc, el sistema elige método más adecuado para la conversión de la señal a emus.

B.2. Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Para las mediciones RPE que figuran en este trabajo, hemos utilizado un espectrómetro Bruker ESP300, perteneciente a la división Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche. En sus diversas configuraciones, este equipo permite realizar mediciones en tres frecuencias distintas: Banda L ($\nu \approx 1\text{GHz}$), Banda X ($\nu \approx 9\text{GHz}$) y Banda Q ($\nu \approx 34\text{GHz}$). El conjunto de accesorios disponibles permiten a su vez el barrido en temperaturas entre $4\text{K} \leq T \leq 500\text{K}$, mientras que el rango de trabajo del imán es $-5\text{mT} \leq H \leq 2\text{T}$.

El sistema detecta las transiciones magnéticas entre los distintos estados Zeeman de un sistema de spines, a través de la excitación mediante microondas de dicho sistema dentro de un campo magnético uniforme. Como el resto de los espectrómetros RPE, el equipo utilizado consta de cinco grandes bloques fundamentales:

a) El electroimán: El sistema que genera el campo magnético uniforme consiste de un electroimán de base rotatoria, entre cuyas piezas polares se genera un campo de alta homogeneidad y estabilidad en el tiempo. Este campo debe poderse variar linealmente en todo su rango operacional. La estabilidad del campo se logra mediante una fuente de alimentación con sistemas de autoregulación de tensión y corriente. El volumen de la región de campo homogéneo entre las piezas polares es aproximadamente 10^3 cm^3 , y dentro de él se instalan las diferentes cavidades resonantes, según la frecuencia de trabajo. El campo se mide y se calibra a través de una punta Hall instalada entre las piezas polares del imán, que puede contrastarse a su vez con señales de compuestos patrón. En nuestras medidas, se ha utilizado el α, α' -difeníl- β -picrilhidracilo (DPPH) que posee un factor $g=2.0036$.

b) La modulación Zeeman: El campo magnético oscilante sobre la muestra se aplica mediante dos bobinas adicionales montadas sobre las piezas del imán a ambos lados de la cavidad resonante. La frecuencia utilizada para esta modulación es típicamente $\approx 100\text{KHz}$, y su amplitud dependerá de las condiciones experimentales en cada sistema (ancho de línea del compuesto, cantidad de

muestra, etc..).

c) El Klystron generador de microondas: Como se mencionó más arriba, en el experimento RPE la frecuencia de trabajo es constante, y se utiliza un campo variable para barrer en energías Zeeman. Las microondas generadas para excitar el sistema deben por tanto satisfacer también requisitos de alta estabilidad en el tiempo. Para valores de $g \approx 2$ y a frecuencias $\nu \approx 9\text{GHz}$ (banda X), la condición de resonancia $\nu = g\beta H/\hbar$ nos da $H \approx 320\text{mT}$, mientras que para $\nu \approx 34\text{GHz}$ (banda Q), los campos de resonancia para un $g=2$ se encuentran en $H \approx 1.2\text{T}$. Para generar señales a estas frecuencias, se utiliza un dispositivo electrónico denominado Klystron, que a través de circuitos de retroalimentación asegura la estabilidad de la frecuencia, generalmente con precisión de una parte en 1000. La potencia en juego para esta frecuencia puede variarse típicamente dentro del rango de los 0.1 -100mW. Para la medición de la frecuencia de trabajo, se utilizó un frecuencímetro Hewlett-Packard, que brinda una precisión estimada en una parte en 10^3 .

d) Líneas de transmisión, cavidad resonante y detector: Para las frecuencias alcanzadas en bandas X y Q, las longitudes de onda asociadas son $\lambda \approx 3\text{cm}$ y 1cm respectivamente. Estas señales deben transmitirse a través de un sistema de guías de onda, cuya configuración y dimensiones se calculan para producir patrones de ondas estacionarias. La línea de transmisión utilizada en banda X es rectangular, y termina en la cavidad resonante, con la que se acopla a través de un sistema de una entrada de apertura variable que permite regular la potencia reflejada en la cavidad. Esta cavidad es esencialmente un dispositivo en el que la muestra puede ser irradiada con la energía de la microonda, pero que al mismo tiempo puede sintonizarse con el puente de microondas de modo de reflejar la energía de vuelta al puente.

e) Detección de la señal: El objeto de aplicar la modulación Zeeman al sistema es trabajar con detección de señales a.c., que permite detectar la absorción resonante a través del método "lock-in amplifier" (detección coherente) que optimiza la relación señal ruido del sistema. La detección de algún armónico de la modulación Zeeman corresponde a detectar una derivada del espectro en ausencia de tal modulación: la detección del primer armónico corresponde aproximadamente a la primera derivada, etc. Para cualquier armónico, existen dos tipos de detección de señal: el modo de absorción (la componente está desfasada 90° respecto de la señal del Klystron) y modo de dispersión (la señal reflejada está en fase con la del Klystron).

*Life is not so short but that there is
always time enough for courtesy.*

- Ralph Waldo Emerson

Agradecimientos

Por caprichos de la memoria, mis intentos de inventariar las deudas contraídas hacia quienes han contribuido a la concreción de esta tesis han terminado en listas siempre diferentes. Pero invariablemente enormes. Estas líneas intentan entonces expresar mi gratitud hacia todos quienes me han dado su apoyo durante estos cuatro años, a sabiendas que la lista será sólo una breve representación de otra, imposible de transcribir pero sensiblemente más justa.

A Roberto Mercader, director de esta tesis, deseo agradecerle la confianza y el aliento que me brindó desde el primer día de trabajo en común. La total libertad de acción y de criterio no sólo me permitió trabajar en un ambiente de calidez y respeto, sino crecer a partir de nuestros acuerdos y disidencias.

Que la Lic. Silvana Stewart se haya integrado nuestro grupo ha sido para mí una ganancia invalorable. Su amistad, su apoyo y sus criterios de trabajo han sido un tonificante ejercicio para transitar la tarea cotidiana.

Quiero agradecer al "Parva" Rivero su permanente actitud de apertura y apoyo crítico a nuevas propuestas, cuando respaldarlas requería una independencia de criterio difícil de encontrar. Un error en algún Archivo se lo llevó muy antes de lo que hubiese sido justo, pero él se las ingenia para andar por acá todavía, señalando como seguir hacia los mismos horizontes.

La parte medular de esta tesis fue realizada durante mi estadía en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche. Mi interacción con la gente que lleva adelante las tareas del CAB, investigadores, técnicos y administrativos, cuyo denominador común es la idoneidad, me ha permitido adquirir un marco de referencia que trasciende la investigación científica.

Trabajar bajo la dirección de Dr. Manuel Tovar y la Dra. María Teresa Causa ha sido para mí un verdadero placer, tanto por la rigurosidad y experiencia en el trabajo cuanto por su calidez personal. A ellos quiero reconocer las herramientas que pude adquirir en temas de magnetismo, y agradecer el permanente apoyo que me brindaron durante mi estadía en el CAB.

Sin la constante ayuda del Dr. Alejandro Butera, las mediciones de esta tesis hubiesen sido infinitamente más cruentas. A él quiero agradecer la increíble buena disposición cada vez que tuvo

que resolver uno de mis habituales problemas frente a los equipos de RPE y Magnetización del Laboratorio. Espero que algún proceso de tipo osmótico me haya permitido, durante el trabajo en común, asimilar algo de su sólida formación experimental.

Deseo también agradecer a Julio Pérez, tanto por su asistencia técnica como por su cordialidad, ambas invaluable, en la tarea cotidiana del laboratorio.

En fin, a Rodolfo Sánchez, Mario Servín, Roberto Zysler, Javier Briático, Carlos Ramos, Horacio Salva y Carlos Fainstein, todos integrantes del Lab. de Resonancias, quiero agradecer el compañerismo y disposición brindados durante mi estadía en la División Resonancias.

A Lili Arrechea y al Flaco Prol por la amistad de estos años, de compartir charlas, discusiones y proyectos en La Plata y Bariloche.

Les debo a Fabio, Andrés, Diana, Tum, Mariela, amigos y compañeros de carrera, la fortuna de haber compartido mis inquietudes, alegrías y desesperaciones con este grupo de enorme valía. Son ellos parte de mis más entrañables recuerdos de esta etapa.

En estos años en que ocasionalmente la física abrumaba, las reuniones Vino & Ciencia^{MR} han sido invariablemente un tónico afectivo e intelectual insustituible. He tenido el enorme placer y el honor de incursionar en preocupaciones meta-físicas, junto a gentes de la calaña de Augusto, Tito, Petruk, Osvaldo, El Pipi, El Parva, y otros visitantes ocasionales. Mi reconocimiento a todos ellos.

A Walter, Pata, Juan, Luis, Nico, Pablo, Chupe y el resto de los compañeros de "Termo", que mantienen en marcha el "proyecto global", y que han sido durante este tiempo punto de referencia y fuente de entusiasmo.

A Licia, que sin conocer de abstrusas cuestiones magnéticas ha compartido conmigo esta etapa, como tantas otras, honrándome con su amistad.

Y por supuesto el enorme, constante agradecimiento a Zulema, Rudy, Yoly y Alejandra, por ese irremplazable soporte afectivo y logístico que constituye nuestra familia, sin el que difícilmente hubiese concretado este trabajo de tesis.