

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE FISICA

ESTUDIS DE FERRITES HEXAGONALS DOPADES AMB  $\text{Co}^{2+}$

I OXIDS DE Ni TIPUS  $\text{La}_2\text{NiO}_4$

Memòria presentada per en Xavier  
Batlle i Gelabert per obtenir el  
grau de Doctor en Física.

Barcelona, Juliol de 1990.

CAPITOL II: COMPOSTOS ESTEQUIOMETRICS  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$  (Re = La, Nd)

---



CAPITOL II. COMPOSTOS ESTEQUIOMETRICS:  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$  (Re = La, Nd)

1. INTRODUCCIO

a)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  vs  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

El compost estequiomètric  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  s'obté a partir de la reducció sota atmosfera d'hidrogen de la mostra oxidada precursora  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Aquest procés és difícil de controlar i freqüentment apareix un petit percentatge residual de Ni metàl·lic i d'òxid de La. Tanmateix, la fase estequiomètrica és fortament inestable en condicions atmosfèriques normals (humitat), la qual cosa dona lloc a una petita quantitat de  $\text{La}(\text{OH})_3$  i a un compost lleugerament deficient en La. Presenta un color marronós, clarament diferent del color negre observat en les mostres oxidades.

Estructura                      Cristal·logràfica:                      l'estructura

cristal·logràfica és tetragonal per sobre de  $T_{01} \approx 700$  K i es descriu en el grup d'espai  $I4/mmm$ , característic de l'estructura tipus  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , sovint anomenada estructura T. Al voltant d'aquesta temperatura s'observa una primera transició de fase estructural /26/: la xarxa esdevé ortoròmbica i el nou grup d'espai és el  $Bmab$  (Cmca si, per conveni, prenem l'eix ortoròmbic b com l'antic eix tetragonal c. En aquest treball utilitzarem, mentre no assenyalem el contrari, la notació  $Bmab$ ). Aquesta transició estructural és anàloga a l'observada en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  a  $T_{01} \approx 530$  K /13/.

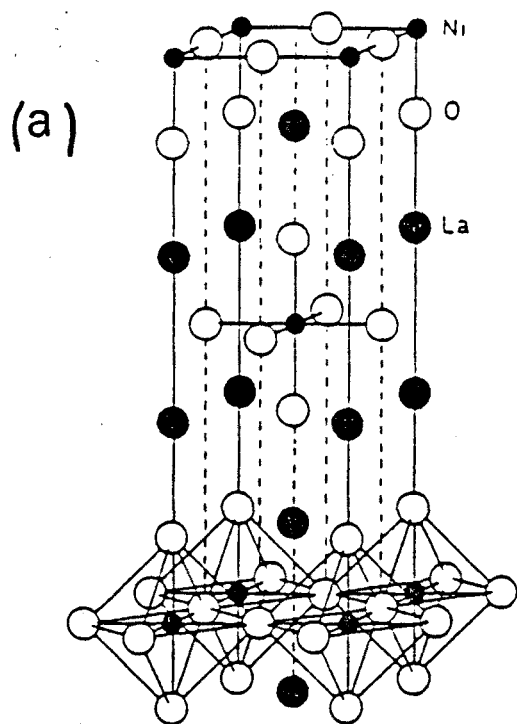
La distorsió ortoròmbica associada a aquesta transició pot ésser fàcilment descrita: l'estructura tipus  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (Fig. II-1(a)) és resultat de l'apilament compacte de blocs perovskita  $\text{LaNiO}_3$  i de capes  $\text{LaO}$ , de tal manera que els octàedres  $\text{NiO}_6$  es troben distorsionats axialment: la distància Ni-O1 dins el pla és

inferior a la distància Ni-O2 al llarg de l'eix perpendicular a aquest ( $d(\text{Ni-O1}) = 1.93 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni-O2}) = 2.15 \text{ \AA}$ ), i aquesta distorsió és més important en  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $d(\text{Cu-O1}) = 1.91 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu-O2}) = 2.39 \text{ \AA}$ ). Aquests octaèdres comparteixen vèrtexs entre si al llarg dels plans (001), mentre que en les direccions  $[001]$  els àtoms de Ni són separats per dos oxigens i dos lantans. Arran d'aquests dos fets, la bidimensionalitat és un dels trets característics dels sistemes que presenten aquesta estructura. A partir dels eixos cristal·logràfics  $a$  i  $b$  definits en l'estructura tetragonal (Fig. II-1(b)), construïm uns nous eixos  $a'$  i  $b'$ , tals que  $a' = \sqrt{2}a$  i  $b' = \sqrt{2}b$  i que corresponen a les diagonals del pla de la base dels octaèdres (Fig. II-2(a)). Així, la distorsió ortoròmbica que pateix el sistema és causada per una rotació de l'octaèdre  $\text{NiO}_6$  al voltant de l'eix  $a'$  (Fig. II-2(b)).

Un paràmetre que caracteritza l'estructura cristal·lina d'aquests sistemes és el paràmetre de distorsió ortoròmbica  $s$ ,

$$s = 2 \cdot (b - a) / (b + a) \quad (1)$$

el qual és proporcional a la diferència entre els paràmetres de cel·la del pla de la base. En la Figura II-3 presentem l'evolució d'aquest paràmetre en funció de la temperatura que donen Rodríguez-Carvajal et al. /26/. Veiem que  $s$  creix monotònicament des de temperatura ambient, assolint un màxim al voltant de  $T \approx 80 \text{ K}$ , moment en el qual decreix sobtadament, indicant una segona transició de fase estructural, marcadament de primer ordre, vers una estructura quasitetragonal. Aquesta transició es materialitza per  $T_{02} \approx 75 \text{ K}$ . En tot el rang de temperatures comprès entre  $T_{02}$  i



(b)

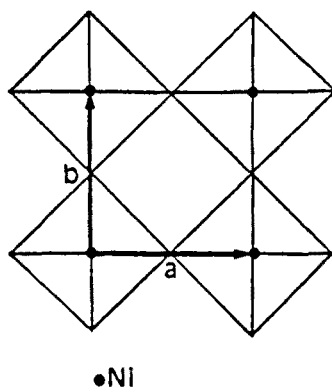
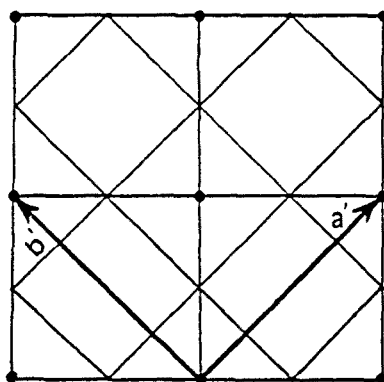


Figura II-1: (a) Estructura tipus  $K_2NiF_4$ , també anomenada estructura T (grup d'espai  $I4/mmm$ ), (b) esquema del pla de la base de l'estructura  $K_2NiF_4$ : a i b eixos tetragonals.

(a)



• Ni

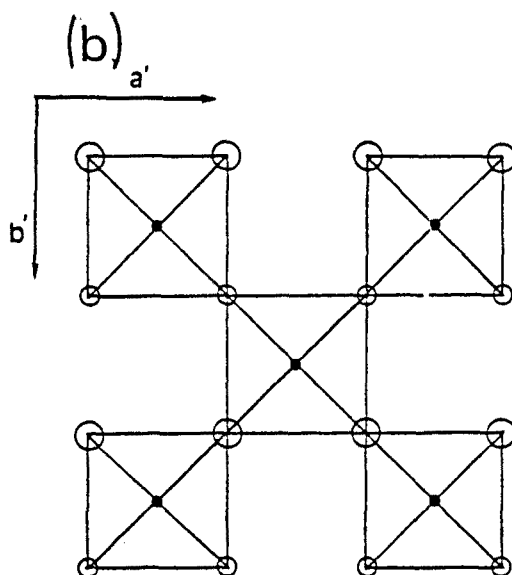


Figura II-2: (a) esquema del pla de la base de l'estructura  $K_2NiF_4$ :  $a'$  i  $b'$  eixos ortoròmbics, (b) distorsió dels octàedres en rotar al voltant de l'eix  $a'$  (nou grup d'espai  $B_{mab}$ ): els cercles grans indiquen que l'oxigen corresponent es troba per sobre del pla del paper i els petits indiquen que es troba per sota.

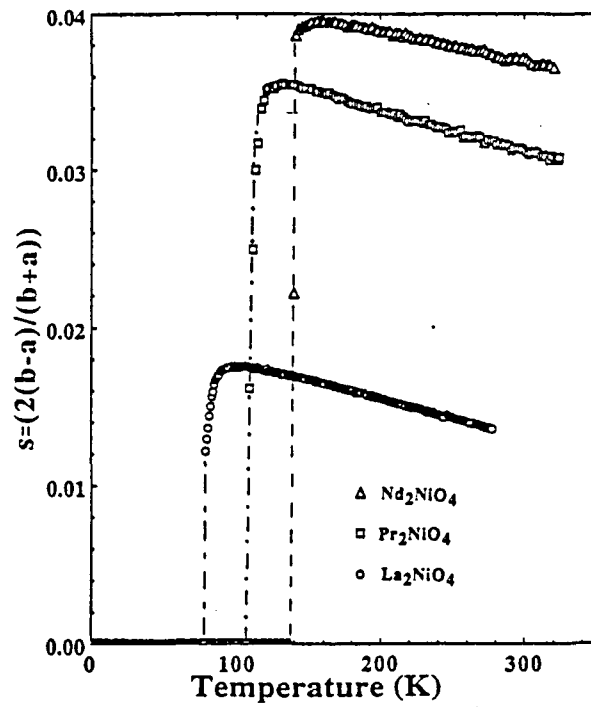


Figura II-3: Paràmetre de distorsió ortorròmbica  $s$  en funció de la temperatura /26,51/: (a)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , (b)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , (c)  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ .



$T_{01}$  la simetria és ortoròmbica i l'estructura es descriu en el grup d'espai Bmab. Axe et al. descriuen una transició de fase similar en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  /27/ i proposen que la fase de baixa temperatura és tetragonal (grup d'espai  $P4_2/\text{ncm}$ ).

Pel que fa al  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , l'estructura sembla ser tetragonal per sota de  $T_{02}$ : les parelles de reflexions  $(2\ 0\ 0)-(0\ 2\ 0)$  i  $(0\ 2\ 2)-(2\ 0\ 2)$  col.lapsen en dues úniques reflexions  $\langle 2\ 0\ 0 \rangle$  i  $\langle 2\ 0\ 2 \rangle$  al voltant de  $T \approx 80\ \text{K}$ , i aquest fet és reversible. Recentment, Lander et al./28/ han trobat que l'afinament de l'estructura en la fase de baixa temperatura, dóna millors resultats en el grup d'espai  $P4_2/\text{ncm}$  que en el Bmab. En totes aquestes referències, el grup d'espai Pccn no és descartat, ja que, dins l'interval d'error experimental, dóna els mateixos resultats que el  $P4_2/\text{ncm}$ . En resum, la seqüència de transicions més plausible és:  $I4/\text{mmm}-\text{Bmab}-P4_2/\text{ncm}$ .

Aquesta variació de la simetria i, paral·lelament, la variació dels paràmetres de cel·la és, bàsicament, resultat de la geometria dels octàedres  $\text{NiO}_6$ . Per  $T < T_{01}$  la rotació d'aquests octàedres al voltant de l'eix a' provoca que el pla basal del octàedre mantingui un angle  $\alpha_1$  amb el pla de la base de la cel·la unitat; aquest angle és més petit que l'angle  $\alpha_2$  definit per l'eix llarg de l'octàedre, O2-Ni-O2, i l'eix c de la cel·la unitat (Fig. II-4(a)). Rodriguez et al. /26/ demostren que  $\alpha_2 - \alpha_1 \approx 1.5^\circ$  per sota de temperatura ambient i independent de la temperatura, però que en creuar  $T_{02}$  l'angle  $\alpha_1$  creix sobtadament, de manera que, dins el límit d'error experimental, ambdós esdevenen iguals. En aquesta rotació, el pla equatorial de l'octàedre del Ni ( pla Ni-40(1), es disposa de manera perpendicular a l'eix d'allargament O(1)-Ni-O(1), amb la qual cosa la simetria local del Ni augmenta (Fig. II-4(b)).

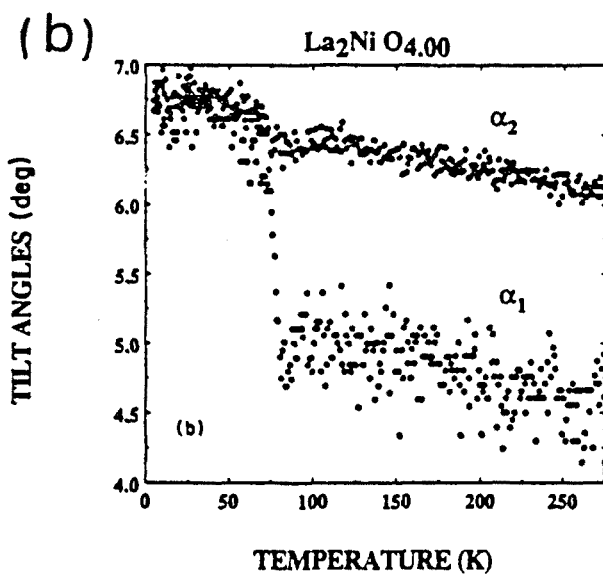
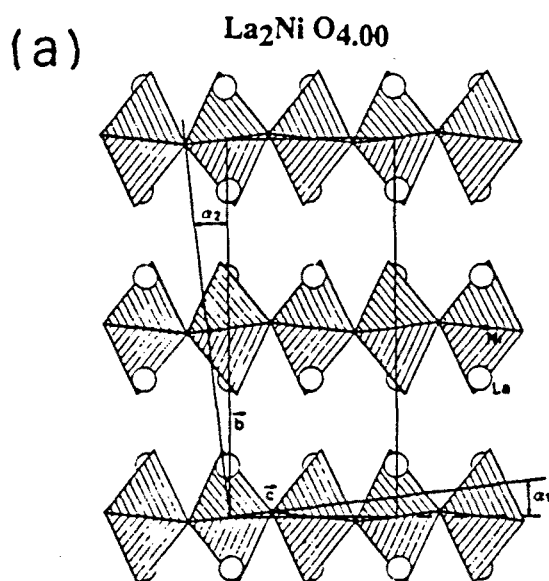


Figura II-4: (a) Estructura del  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  al llarg de l'eix  $[100]$  mostrant la inclinació dels octàedres de Ni /26/, (b) dependència amb la temperatura dels angles d'inclinació  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ .

Aquest canvi va acompanyat d'un augment de la distància Ni-O(1), alhora que la distància Ni-O(2) decreix monòtonament amb la temperatura, sense que s'apreciï cap canvi bruscat en creuar la temperatura de transició.

**Estructura i propietats magnètiques:** els moments magnètics associats al  $\text{Ni}^{2+}$  s'ordenen AF per sota de  $T_N \approx 320 \text{ K}$ . La difracció de neutrons /26/ dóna un valor del moment magnètic,  $1.8 \mu_B$  a 4 K, lleugerament inferior a l'esperat per una configuració  $d^8$  d'alt spin. L'ordre dels spins del  $\text{Ni}^{2+}$  pot analitzar-se mitjançant la teoria macroscòpica de Bertaut /29/: construïm els possibles modes magnètics associats a les diferents subxarxes magnètiques existents en l'estructura i, d'entre aquests, determinem els que són compatibles amb la simetria cristal·logràfica, imposant que la cel·la magnètica i la cristal·logràfica siguin la mateixa. En l'estructura del  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , el Ni ocupa quatre posicions cristal·logràfiques que anomenem  $\text{Ni}_1$  (0 0 0),  $\text{Ni}_2$  (1/2 0 1/2),  $\text{Ni}_3$  (0 1/2 1/2),  $\text{Ni}_4$  (1/2 1/2 0), de tal manera que els quatre modes magnètics f, g, c i a, associats al grup d'espai Bmab poden construir-se a partir de les següents combinacions lineals:

$$\begin{aligned}
 f &= s_1 + s_2 + s_3 + s_4 \\
 g &= s_1 - s_2 + s_3 - s_4 \\
 c &= s_1 + s_2 - s_3 - s_4 \\
 a &= s_1 - s_2 - s_3 + s_4
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

on  $s_i$  representa l'spin del catió  $\text{Ni}_i$ .

L'anàlisi de Bertaut ens porta a decidir que, per sobre de  $T_{o2} \approx 80 \text{ K}$ , l'estructura magnètica compatible amb el grup

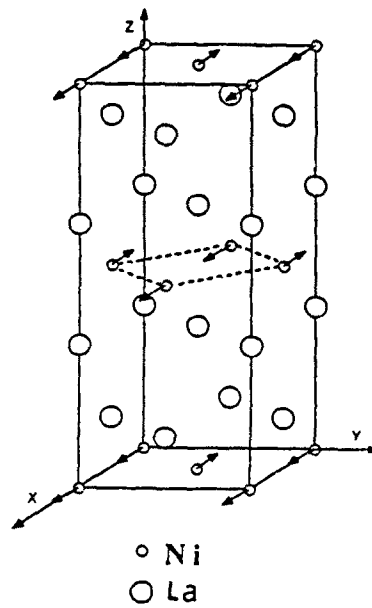
d'espai  $B_{\text{mab}}$  és la descrita pel mode  $g_x$  (Fig. II-5(a)) i, per tant, els spins del  $\text{Ni}^{2+}$  es disposen AF al llarg de l'eix  $a'$ . Per aquest mode  $g$  les úniques reflexions magnètiques permeses per a la difracció són:  $h = 2n$ ,  $k$  i  $l$  senar, o, tanmateix,  $h = 2n + 1$ ,  $l$  i  $k$  parell. Com veiem, la direcció dels spins coincideix amb l'eix al voltant del qual roten els octàedres  $\text{NiO}_6$ , alhora que aquesta representació no permet cap component ferromagnètica, resultats que contrasten amb els obtinguts pel  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , en el qual l'estructura magnètica ve descrita pel mode  $g_{yz}$  ( $a_z \approx 0$ ). En aquest compost, els spins del  $\text{Cu}^{2+}$  es disposen AF al llarg de l'eix  $b'$ , la temperatura de transició és pràcticament la mateixa ( $T_N \approx 320 \text{ K}$ ) i es fa palesa l'existència d'una petita component antiferromagnètica al llarg de l'eix  $c$ , que hom atribueix /30/ a la interacció antisimètrica /31/. L'origen de les diferents orientacions dels spins en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (al llarg de l'eix  $a'$ ) i en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (al llarg de l'eix  $b'$ ) pot ser dipolar o resultat de l'anisotropia dels ions.

Finalment, per sota de  $T_{O_2}$ , el nou grup d'espai permet l'existència d'una component febleferromagnètica (WF) al llarg de l'eix  $c$  (mode adicional  $f_2$ )

La bidimensionalitat de l'estructura cristal·logràfica fa que el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  i, probablement, el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  siguin dos bons exemples del model de Heisenberg per un antiferromagnet bidimensional amb  $S = 1/2$  i  $S = 1$ , respectivament. La hamiltoniana que descriu la interacció en un pla  $\text{NiO}_2$  o  $\text{CuO}_2$  d'aquests sistemes pot escriure's /33/

$$H = \sum_{i,j} J_{NN} S_i \cdot S_j \quad (3)$$

(a)



(b)

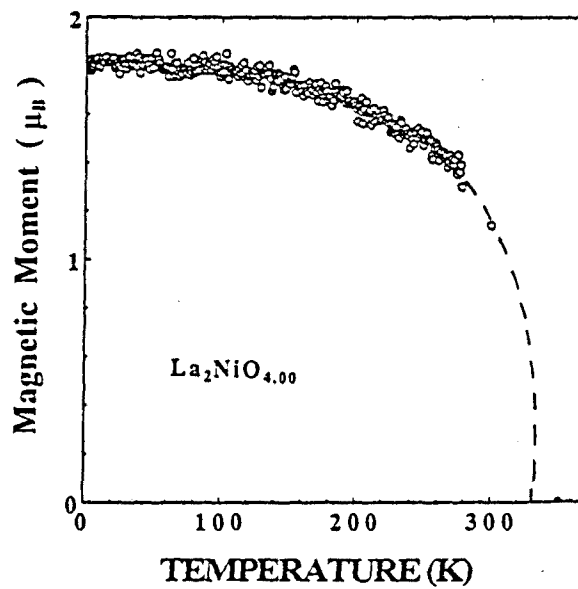


Figura II-5: (a) La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>: Representació esquemàtica de l'estructura magnètica de la subxarxa de Ni en el rang de temperatures 80K-330K. (b) Dependència amb la temperatura del moment magnètic dels cations Ni<sup>2+</sup>, determinada mitjançant difracció de neutrons /26/.

on  $J_{NN}$  és la integral de bescanvi antiferromagnètic dins el pla, la suma s'extén a primers veïns. Al principi dels setanta Birgeneau, Skalyo i Shirane (BSS) /32/ varen realitzar un bon nombre de mesures de difusió de neutrons per tal de determinar la dependència amb la temperatura del factor d'estructura estàtica  $S(Q)$  del compost  $K_2NiF_4$ , malgrat que en aquell moment la interpretació fou tant sols qualitativa, ja que no hi havia cap model teòric que descrivís correctament, des del punt de vista quàntic, el model de Heisenberg bidimensional. Chakravarty, Halperin i Nelson (Teoria CHN) /34/ han desenvolupat una teoria quantitativa que prediu el comportament de la llargada de correlació instantània spin-spin  $l(T)$  i del factor d'estructura en aquests sistemes, de tal manera que el model conté una dependència explícita en el nombre quàntic d'spin  $S$ , la qual cosa ens permet de comparar els valors experimentals i les prediccions teòriques per a diferents valors de  $S$ . Així, la llargada de correlació s'escriu /35/

$$\begin{aligned} S = 1/2 & \quad l/a = C \cdot \exp(2\pi\rho_S/K_B T) \\ S = 1 & \quad l/a = C \cdot \exp(2\pi\rho_S/K_B T) / (1 + K_B T / 2\pi\rho_S) \end{aligned} \quad (4)$$

on  $a$  és el paràmetre de xarxa,  $C$  és una constant que el model avalua ( $C = 0.5$  per  $s = 1/2$  i  $C = 0.17$  per  $s = 1$ ), i  $\rho_S$  és la constant de rigidesa de spin, que s'escriu per un spi  $S$  qualsevol

$$2\pi\rho_S = 2\pi J_{NN} S^2 (1 + 0.158/2S)^2 \cdot (1 - 0.552/2S) \quad (5)$$

Així, conegut el valor de la integral de bescanvi, la teoria CHN preveu el comportament esperat de les longituds de correlació en funció de la temperatura. Aquests valors han estat experimentalment deduïts a partir de difusió inelàstica de neutrons per Birgeneau et al. /35/, en el cas del  $K_2NiF_4$ , i per Endoh et al. /37/ i Yamada et al. /36/, en el cas del  $La_2CuO_4$ . En la Figura II-6 representem aquests resultats.

Pel que fa al  $La_2NiO_4$ , no coneixem, fins el moment, una determinació experimental sistemàtica de la dependència de la longitud de correlació amb la temperatura, puix a la bibliografia únicament es troben valors per a certes temperatures: per exemple, Aeppli et al. /39/ donen una longitud que decreix des d'uns 50 Å a 130 K (monocristall amb  $T_N = 70$  K) fins a 10 Å en creuar la transició de fase tetragonal-ortoròmbica. Aquests resultats són força rellevants, en tant que impliquen que, d'una banda, la longitud de correlació spin-spin dins el pla és molt més gran en el  $La_2CuO_4$  que en el  $K_2NiF_4$  (probablement la longitud de correlació en el primer també serà molt més gran que en el  $La_2NiO_4$ ) i, d'altra banda, en tots tres casos les correlacions magnètiques bidimensionals s'extenen molt més enllà de la temperatura de transició.

Tanmateix, en aquests sistemes de Heisenberg l'ordre tridimensional apareix quan la longitud de correlació dins el pla  $l(T)$  creix fins que la interacció efectiva entre plans  $(l(T)/a)^2 \cdot J'$  (on  $J'$  és la constant de bescanvi entre spins primers veïns de dos plans adjacents) esdevé comparable a  $K_B T$ . Així, a la temperatura d'ordre tridimensional  $T_N$

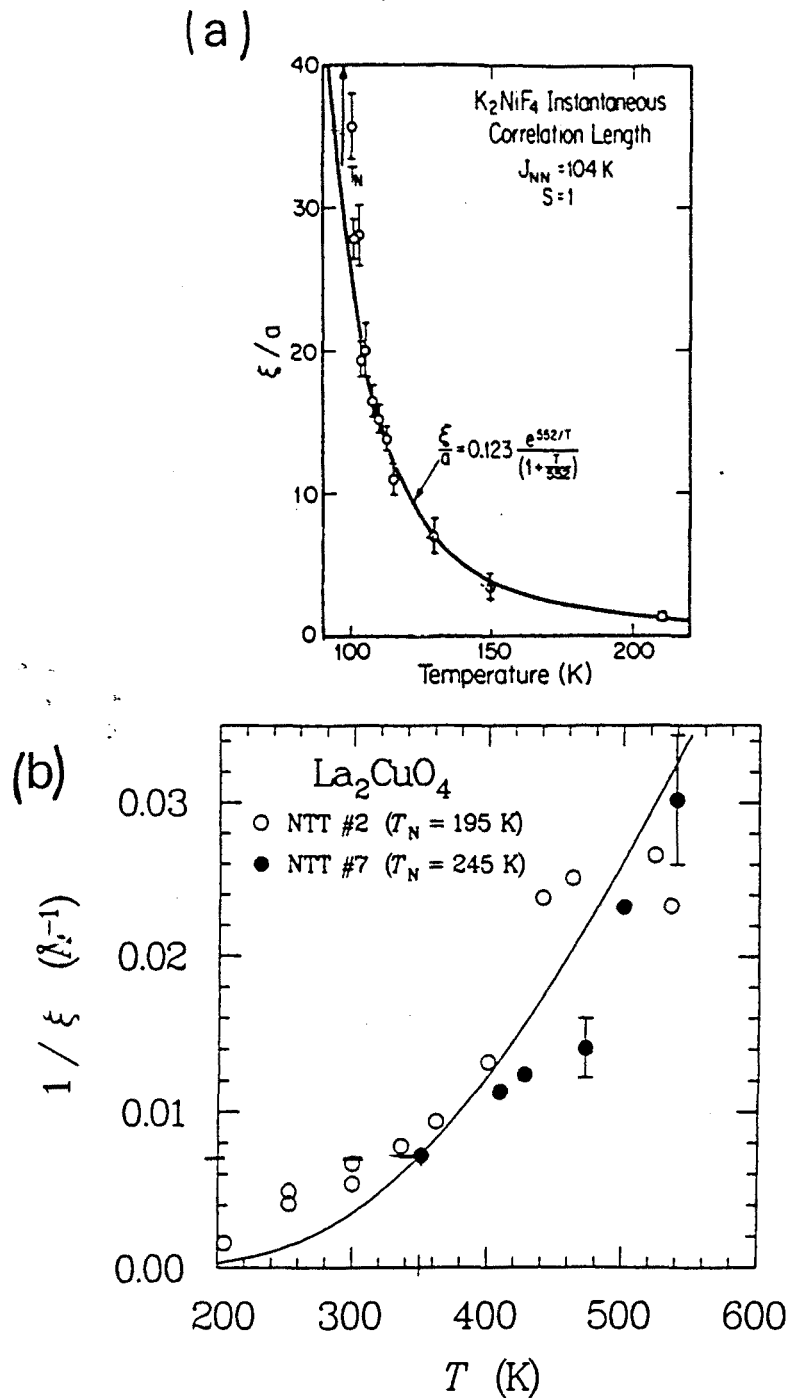


Figura II-6: Longitud de correlació instantània spin-spin en funció de la temperatura: (a)  $K_2NiF_4$ : Els valors experimentals corresponen als exposats en la Ref. /35/. La línia sòlida correspon als valors de l'equació (4) en el cas de  $S = 1$ , imposant  $C = 0.123$  i  $J_{NN} = 104$  K. Per aquesta mostra  $T_N \approx 97$  K. (b)  $La_2CuO_4$ : Els valors experimentals corresponen als exposats, per a dos monocristalls diferents, en la Ref. /36,37/. La línia sòlida correspon als valors de les equacions (4) i (5), imposant  $C = 0.5$  i  $J_{NN} = 0.16$  ev /38/.



$$(1(T_N)/a)^2 \cdot J' \approx K_B \cdot T_N \quad (6)$$

Atès que  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  i  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  tenen pràcticament la mateixa temperatura d'ordre, si, efectivament, en el primer les correlacions magnètiques bidimensionals en el pla són molt més importants, conseqüentment, la interacció entre plans serà molt més feble que en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  ( $J'(\text{Ni}) \gg J'(\text{Cu})$ ).

Les desviacions més importants al model de Heisenberg bidimensional provenen de la interacció antisimètrica entre spins. Malgrat que aquest fenomen ha estat extensament estudiat en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , principalment pel grup del M.I.T. /40-41/, pel  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  no existeix bibliografia al respecte, a la nostra coneixença. En el primer, la lleugera rotació de l'octaèdre  $\text{CuO}_6$  en la fase ortoròmbica (ratllant els  $3^\circ$ ) dona lloc a una inclinació dels spins fora del pla de la base (al voltant de  $0.17^\circ$ ) causada per la interacció antisimètrica entre aquests. Aquesta component fora del pla s'ordena, antiferromagnèticament, al llarg de l'eix c, la qual cosa és permesa pel mode magnètic  $g_y a_z$  ( $a_z \approx 0$ ) que per a aquesta estructura es deriva de l'anàlisi de Bertaut. Aquesta component fora del pla és massa petita per a ser determinada mitjançant difracció de neutrons però es fa evident en les corbes de magnetització /40/: per un cert camp extern aplicat al llarg de l'eix perpendicular al pla (que anomenarem camp crític), la magnetització es desvia del comportament lineal respecte el camp i experimenta un increment brusc, apareixent una component feble ferromagnètica. Aquest salt es desplaça vers camps cada cop més petits en créixer la temperatura. Per sobre de la temperatura d'ordre magnètic tridimensional, la corba  $M(H)$  retorna al seu

comportament lineal, observant-se una lleugera saturació per a camps grans (Fig. II-7).

Aquest salt en la magnetització s'interpreta com la materialització d'una transició metamagnètica del tipus AF-WF, induïda pel camp extern, com a conseqüència de fet que la component dels moments que es troba fora del pla passa a ordenar-se ferromagnèticament. El comportament extrapolat a  $T = 0$  ens indica un camp crític de 5.7 T i una component ferromagnètica superposada d'uns  $0.003 \mu_B/\text{Cu}$  ( $\phi = 0.17^\circ$ ).

Un bon nombre d'estudis teòrics han estat realitzats per tal de determinar la influència de la interacció antisimètrica en l'estructura magnètica del  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . En particular, cal esmentar el model construït per Thio et al. /30/. Introduint la interacció antisimètrica en l'equació (2) i tractant la interacció entre plans en el marc de camp mig, aquest model és capaç d'explicar quantitativament el fort pic ferromagnètic a la temperatura de transició tridimensional /42/, la dependència del camp crític amb la temperatura i el gap que apareix en l'espectre de magnons en el pla /41/.

En aquest model teòric, la configuració dels moments dins els plans  $\text{CuO}_2$  pot entendre's considerant la següent hamiltoniana (per simplicitat alhora de comparar els resultats amb la bibliografia hem seguit el conveni standard de considerar l'eix b ortorròmbic com l'antic eix c tetragonal):

$$H = \sum_{NN'} S_i \cdot J_{NN'} \cdot S_{i+\delta} \quad J_{NN'} = \begin{pmatrix} J_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & J_{bb} & J_{bc} \\ 0 & -J_{bc} & J_{cc} \end{pmatrix} \quad (7)$$

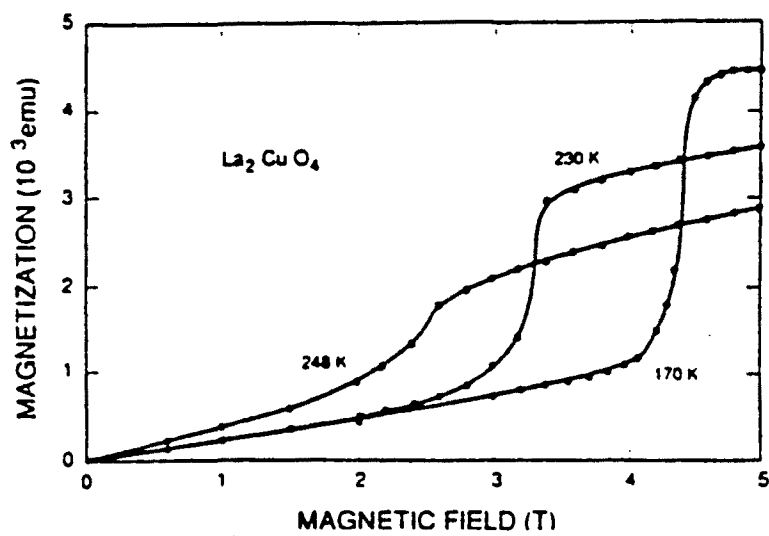


Figura II-7: Corbes de magnetització isoterms a diferents camps pel  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /40/.

on  $J_{cc} = J_{aa} > J_{bb}$  i els spins s'inclinen un angle  $\vartheta$  fora del pla de la base al llarg de la direcció **b**. Aquest angle  $\vartheta$  ve donat per  $\vartheta = J_{bc} / 2 \cdot J_{NN}$ , on  $J_{NN} = 1/3 \cdot (J_{aa} + J_{bb} + J_{cc})$ . A partir d'aquesta hamiltoniana, Thio et al. introdueixen la interacció entre plans mitjançant un tractament de camp mig. Utilitzant els resultats teòrics del model i el valor del camp crític i la magnetització de saturació experimentalment deduïts i extrapolats a  $T = 0$ , aquests autors preveuen una interacció intraplans  $J' = 0.0026 \mp 0.003$  meV, la qual cosa es troba d'acord amb els valors deduïts de la longitud de correlació (equació (6)) /41/ i els donats per Cheong et al. /40/. El valor ajustat per a la interacció antisimètrica és  $J_{bc} = 0.7 \mp 0.1$  meV i l'angle d'inclinació  $\vartheta \approx 0.17^\circ$ . Tamateix, posat que  $J_{aa} = J_{cc} > J_{bb}$ , aquesta anisotropia provoca l'aparició d'un gap en l'espectre de magnons fora del pla /43/.

$$E_1 = z \cdot S \cdot (2J_{NN} (J_{cc} - J_{bb}))^{1/2} \quad (8)$$

Alhora, la interacció antisimètrica ( $J_{bc} \neq 0$ ) és responsable del gap que apareix en l'espectre de magnons en el pla

$$E_2 = z \cdot S \cdot J_{bc} \quad (9)$$

Mesures de difusió de neutrons /41/ indiquen que  $E_1 = 1.1 \mp 0.3$  meV i  $E_2 = 2.5 \mp 0.5$  meV, la qual cosa es tradueix en  $\vartheta \approx 0.17^\circ$  i  $J_{bc} = 0.55 \mp 0.06$  meV, cosa que es troba d'acord amb els

obtinguts per Thio et al.

Propietats de transport. Estructura electrònica: El compost estequiomètric  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  presenta, conductivitat metàl·lica per sobre d'uns 600 K i un comportament d'activació tèrmica per sota d'aquesta temperatura, resultat d'una transició metall-aïllant /44/. Pel que fa al  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , es tracta d'un aïllant i no hi ha evidència experimental d'aquesta transició.

Tenint en compte únicament consideracions de teoria de bandes monoelectròniques, ambdós compostos haurien de ser metalls: els cations  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  disposen d'una configuració electrònica  $3d^8$  (alt spin) i  $3d^9$ , respectivament, amb la qual cosa, en el primer els nivells  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_z^2$  es troben mig plens, i, en el segon és mig ple el nivell  $d_{x^2-y^2}$ . En l'estructura tipus  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , els octàedres  $\text{NiO}_6$  i  $\text{CuO}_6$  dels blocs perovskita pateixen una marcada distorsió axial, més important en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  que en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , de tal manera que la forta covalència en el pla provoca que el nivell  $d_{x^2-y^2}$ , d'ambdós compostos, esdevingui una banda tipus  $\sigma_{x^2-y^2}$ , alhora que, els orbitals  $d_z^2$  contenen electrons força localitzats com a conseqüència de la feble interacció entre capes perovskita. Malgrat aquesta disposició dels electrons, no és evident que la teoria de bandes equivoqui el comportament elèctric d'aquests materials, puix que cal tenir present l'estructura magnètica: ambdós materials són antiferromagnètics, la cel·la magnètica dobla la cristal·logràfica, amb la qual cosa disposem del doble d'electrons per cel·la unitat.

Històricament, per tal d'explicar el comportament elèctric d'ambdós compostos estequiomètrics, se'ls ha considerat aïllants de Mott /45/ (Fig. II-8): quan la repulsió electrònica  $U$

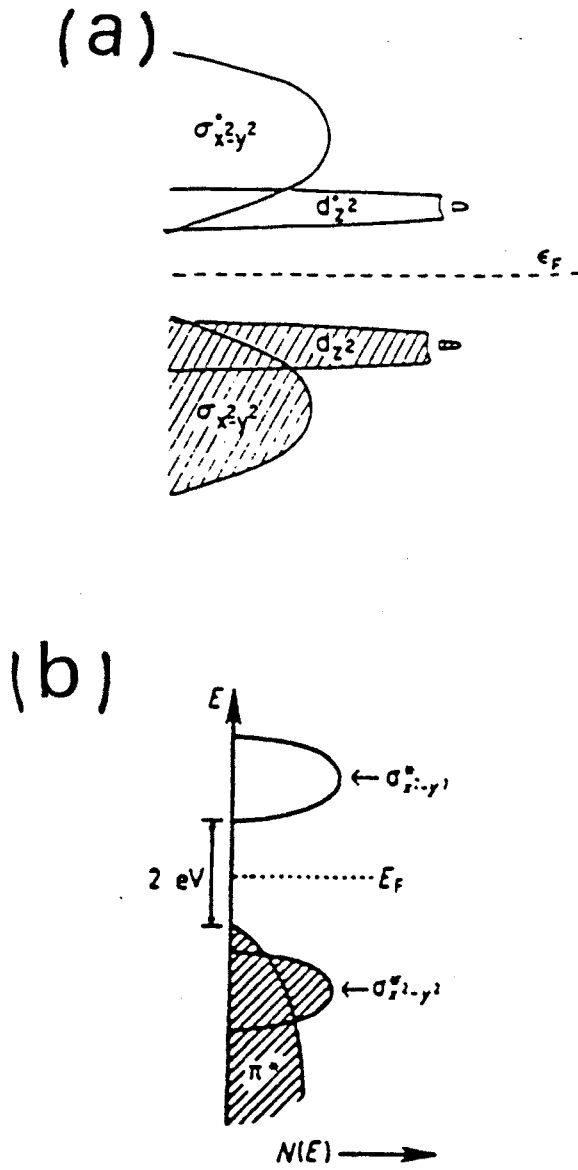


Figura II-8: Aïllants de Mott: Densitat d'estats versus energia en el (a)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  i (b)  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

existent entre dos electrons pertanyents a una mateixa banda, és més gran que la pròpia amplada  $W$  d'aquesta, la banda s'aclivella en dues bandes monoelèctriques, de tal manera que la de més baixa energia es troba totalment ocupada i la de més alta energia resta buida i el, 'a priori', suposat metall, resulta ser un aïllant. En aquest marc, l'esmentada transició metall-aïllant d'alta temperatura, observada en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , es produiria en fer-se l'amplada de banda superior al terme de repulsió elèctrica. Aquest augment és produït per la dilatació tèrmica de l'estructura.

Com veiem, en el marc dels aïllants de Mott, els nivells  $2p$  dels oxigens no hi juguen cap paper, puix que, en situar-se a energies més baixes que els nivells  $d$  dels cations, es troben totalment ocupats. Diverses tècniques experimentals han demostrat que, probablement, això no és cert: experiències d'absorció de Raig-x /46/ indiquen clarament que en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  i en la família derivada d'ell mitjançant el dopatge amb Sr, els forats no es localitzen en la banda  $\sigma_{x^2-y^2}$  del Cu, ans ho fa en el nivell  $2p$  de l'oxigen, amb la qual cosa l'oxigen no es troba en l'estat de valència clàssic  $O^{-2}$ , àdhuc en un estat  $O^{-1}$ . Els sistemes en els quals succeix això s'anomenen aïllants de transferència de càrrega (Figura II-9 ). En el cas dels òxids de Ni aquest fenomen no ha estat tan llargament estudiat. En un treball recent, Kuiper et al /47/ exposen que l'absorció de Raig-X suggereix que en la família  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  els forats es localitzen, bàsicament, en la banda  $O(2p)$ .

En aquests sistemes la situació és la següent: quan l'energia de transferència de càrrega  $\Delta$  (energia que costa portar un electró de l'oxigen al catió metàl·lic corresponent) és inferior a la repulsió electrostàtica  $U$  entre dos electrons pertanyents al

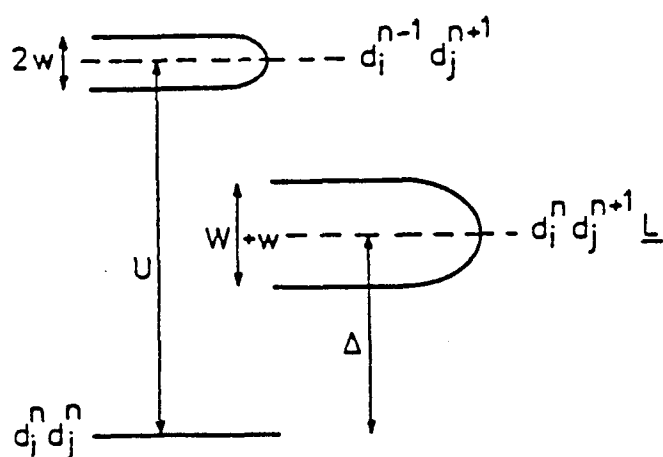


Figura 9: Aïllants de Mott ( $U < \Delta$ ) versus aïllants de transferència de càrrega ( $U > \Delta$ ). La notació  $d_i^n \cdot d_j^n$  simbolitza un parella de cations de la sèrie dels metalls de transició amb  $n$  electrons tipus  $d$ , de manera que la transició  $d_i^n \cdot d_j^n \Rightarrow d_i^{n-1} \cdot d_j^{n+1}$  té associada una energia  $U$ , i la transició  $d_i^n \cdot d_j^n \Rightarrow d_i^n \cdot d_j^{n+1} \underline{L}$  té associada una energia  $\Delta$ , on  $\underline{L}$  indica que l'electró s'ha transferit des de l'anió.



mateix catió, és més aventatjosa la transferència de càrrega de oxigen al catió /11,12/.

b)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  vs  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

Recentment, ha estat descoberta una nova família d'òxids de coure superconductors que responen a la fórmula general  $\text{R}_{2-x}\text{C}_x\text{CuO}_4$ , on R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd i C = Ce, Th /17/. Aquests nous sistemes són importants perquè presenten conductivitat electrònica i la seva estructura cristal·logràfica difereix de l'estructura ortoròmbica tipus  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (grup d'espai Bmab). L'estructura d'aquests òxids mixtes terra rara-coure és tetragonal (grup d'espai I4/mmm, estructura tipus  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , anomenada T'. Figura II-10), de tal manera que la coordinació dels àtoms de Cu és planar quadrada.

Aquesta família presenta interessants propietats magnètiques i estructurals /48/. Sembla que en alguns casos és possible la coexistència entre la superconductivitat i l'ordre antiferromagnètic dels ions terra rara /20/. En d'altres, malgrat que un estudi recent de Osseoff et al. /21/ demostra una gran varietat de comportaments, és possible establir una certa fenomenologia comuna /49/: un pic en la calor específica a baixa temperatura per alguns dels terra rara; dos pics molt marcats en la susceptibilitat dc, així com una component febleferromagnètica. El pic d'alta temperatura en la magnetització correspon a l'ordre de llarg abast de la subxarxa de Cu, anàlogament al que succeïa en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . El pic de baixa temperatura en alguns casos indica l'ordre antiferromagnètic a llarg abast dels terra rara (com, per exemple, pels compostos de Nd, Sm i Gd), i, en d'altres, podria estar

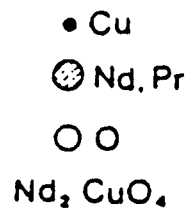
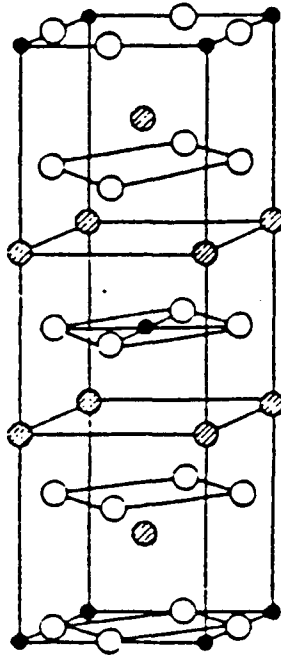


Figura II-10: Estructura tipus  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  (grup d'espai  $I4/mmm$ ), també anomenada estructura T'.

originat per una reorientació dels spins del Cu. Tanmateix s'observa una complexa interacció magnètica entre els terra rara i el Cu: la difracció de neutrons indica fins a cinc transicions en el  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  per sota de temperatura ambient /19/.

En contrast amb la família tipus  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , els òxids de Ni tipus  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$  (Re = Nd, Pr) mantenen l'estructura ortoròmbica Bmab, derivada de l'estructura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (anomenada estructura T), de tal manera que els àtoms de Ni es disposen en coordinació octaèdrica. Malgrat que aquests sistemes presenten una rica varietat de comportaments magnètics i estructurals, no es troba gaire informació al respecte. En aquesta introducció presentem, a trets generals, l'estructura cristal·logràfica i magnètica. En el següent apartat exposarem i discutirem els nostres resultats sobre les propietats magnètiques.

Tots els resultats que exposem de les estructures cristal·logràfica i magnètica, són els obtinguts per Rodríguez-Carvajal et al /50/, mitjançant termodifractometria de neutrons, per a una mostra policristal·lina de  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Un resum de les propietats d'aquest compost pot trobar-se en la referència /51/.

**Estructura cristal·logràfica:** el compost estequiomètric  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  s'obté a partir de la reducció en atmosfera d'hidrogen de la mostra oxidada precursora  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Presenta un color marronós i, pel que fa al comportament elèctric, es tracta d'un aïllant.

L'estructura cristal·logràfica es descriu, a temperatura ambient, en el grup d'espai Bmab. Experimenta una transició ortoròmbica-tetragonal (grup d'espai  $P4_2/n_2cma$ ) per  $T_{o_2} \approx 130$  K, anàlogament a la que observem en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  estequiomètric a 75 K.

En la Figura II-3 comparem l'evolució del paràmetre de distorsió ortoròmbica  $s$  per ambdues mostres.

Aquesta transició es troba associada a la sobtada rotació de l'octaedre  $\text{NiO}_6$  al voltant de l'eix ortoròmbic  $a'$ . Cal esmentar que la distorsió ortoròmbica a 150 K, on és màxima, val 0.040, i és prop de tres cops superior que en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , en el qual val 0.017, i és molt més important que en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , on val 0.007.

Pel que fa al comportament d'alta temperatura, el sistema evoluciona de manera contínua vers una estructura tetragonal, descrita pel grup d'espai  $I4/mmm$  (estructura T). La temperatura de transició s'extrapola al voltant de  $T_{01} \approx 1900$  K, la qual cosa es troba per sobre del punt de fusió d'aquest material.

**Estructura magnètica:** La subxarxa de spins del Ni s'ordena antiferromagnèticament per sota de  $T_N \approx 320$  K. Per sobre de  $T_{02} \approx 130$  K, l'estructura magnètica d'aquesta subxarxa és similar a l'observada en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ : és descrita pel mode  $g_x$  i no permet cap component feble ferromagnètica al llarg de l'eix  $c$ . El moment magnètic del  $\text{Ni}^{2+}$  val  $1.57 \mu_B$  a 160 K, lleugerament inferior al que havíem trobat en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

Per sota de la temperatura en la qual es produeix la transició de fase estructural, les representacions unidimensionals dels grups d'espai  $Pccn$  i  $P4_2/nm$  permeten, respectivament, els modes magnètics  $g_x c f_z$  i  $g_x + c_y f_z$ , on la notació  $g_x + c_y$  indica que les components  $x$  i  $y$  del spin es troben acoblades de tal manera que  $|s_{ix}| = |s_{iy}|$ . La difracció de neutrons per a mostres policristal·lines no pot diferenciar entre aquestes dues possibilitats. Rodríguez-Carvajal et al./50/ argumenten que, tenint

present que la interacció entre àtoms de Ni pertanyents a capes  $\text{NiO}_2$  diferents és petita, i considerant que l'anisotropia magnetocristalina és deguda als ions, és probable que els spins s'ordenin al llarg de l'eix de rotació dels octaèdres.

Per sota de 80 K, hom palesa un ràpid creixement de les contribucions del  $\text{Nd}^{3+}$  a l'estructura magnètica, inicialment ocasionat per la polarització d'aquest cations en el camp magnètic de bescanvi que creen els  $\text{Ni}^{2+}$  ( $J_{\text{Ni-Nd}} > J_{\text{Nd-Nd}}$ ).

A baixa temperatura, la subxarxa de Nd s'ordena totalment al voltant de  $T_N \approx 8$  K, malgrat que aquesta temperatura no es troba del tot ben definida. Rodríguez et al. /50/ prenen aquesta temperatura en observar, d'una banda, el decreixement sobtat de les contribucions de la difusió paramagnètica, i d'altra banda, l'aparició del pic magnètic d'índexs (013).

Com veiem l'ordre a llarg abast de la subxarxa de Nd és el resultat de dos efectes superposats: inicialment ( $T \approx 70$  K), la interacció  $J_{\text{Nd-Ni}}$  domina, i el  $\text{Nd}^{3+}$  es comporta com un catió paramagnètic polaritzat per un camp intern molt fort. A baixes temperatures, la interacció  $J_{\text{Nd-Nd}}$  esdevé important, tot apareixent un ordre cooperatiu.

Els àtoms de Nd en la cel.la unitat poden dividir-se en dos conjunts, relacionats per un centre de simetria, de la següent manera:  $\text{Nd}_1$  (0 0 z),  $\text{Nd}_2$  (1/2 0 1/2-z),  $\text{Nd}_3$  (0 1/2 1/2-z),  $\text{Nd}_4$  (1/2 1/2 z) i  $\text{Nd}_1$  (0 0 -z),  $\text{Nd}_2$  (1/2 0 1/2+z),  $\text{Nd}_3$  (0 1/2 1/2+z),  $\text{Nd}_4$  (1/2 1/2 -z). Per a cada conjunt anomenem els modes magnètic de la mateixa manera que hem fet per a la subxarxa de Ni, de tal forma que l'acoblament entre ambdós conjunts resulta en les següents combinacions lineals:  $F = F_1 + F_2$ ,  $G = G_1 + G_2$ ,  $C = C_1 + C_2$ ,  $A = A_1$

$$+ A_2, P = F_1 - F_2, Q = G_1 - G_2, R = C_1 - C_2 \text{ i } L = A_1 - A_2.$$

L'anàlisi de la representació dels grup magnètics ens porta a decidir que les estructures magnètiques que millors resultats donen pels grups d'espai Pccn i  $P4_2/nm$  són les mateixes que per a la subxarxa de Ni, és a dir,  $G_x C_y F_z$  i  $G_x + C_y F_z$ , respectivament. La difracció de neutrons no pot discriminar entre les dues possibilitats.

Finalment, el moment ajustat pel  $Nd^{3+}$  és de  $3.2 \mu_B$  a 1.5 K, molt proper al moment del ió lliure ( $\mu = gJ$ , per a l'estat fonamental  $^4I_{9/2}$ ),  $\mu = 3.27 \mu_B$ . En la Figura II-11 representem esquemàticament l'estructura magnètica. Per claretat no es representa la component del Nd al llarg de l'eix c. Aquesta component forma un angle de 19.2 graus amb el pla de la base.

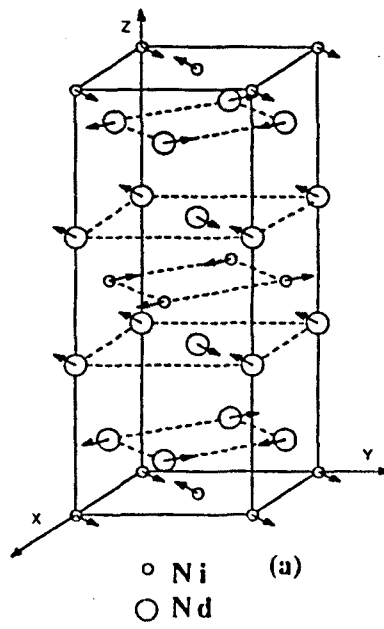


Figura II-11:  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Representació esquemàtica de l'estructura magnètica per sota de 4 K. Per claretat no representem la component al llarg de l'eix c.

## 2. RESULTATS EXPERIMENTALS. DISCUSSIO

### a) $\text{La}_2\text{NiO}_4$

En la Figura II-12 representem la corba de magnetització  $M(T)$  ( $H = 1.5 \text{ kOe}$ ) mesurada mitjançant un magnetòmetre SQUID en el rang 10-300 K.

Aquesta figura ens indica clarament:

1) per sota de temperatura ambient i fins a  $T = 150 \text{ K}$ , la magnetització decreix, tot indicant la possible existència d'un pic a  $M(T)$ , per sobre de temperatura ambient, associat a l'ordre antiferromagnètic de llarg abast entre els spins del  $\text{Ni}^{2+}$ , tal com ha estat demostrat mitjançant difracció de neutrons que succeeix a  $T_N = 320 \text{ K}$ .

2) per sota de  $T = 150 \text{ K}$ , aquest comportament s'inverteix, i la magnetització creix. En aquesta regió es superposen dos efectes ben diferenciats:

- una clara anomalia que es desenvolupa entre  $T = 60-80 \text{ K}$  i que associem als efectes derivats de la transició de fase estructural ortoròmbica-tetragonal ( $T_{c2} = 75 \text{ K}$ ) que s'observa mitjançant difracció de neutrons /26/. Aquesta transició es deguda a la sobtada reorientació de l'octàedre  $\text{NiO}_6$ , la qual cosa indueix una reorientació dels moments magnètic del  $\text{Ni}^{2+}$ , de tal manera que apareix en l'estructura magnètica una component feble ferromagnètica al llarg de l'eix  $c$  (mode magnètic  $f_z$ , permès per l'anàlisi de teoria de grups magnètics). Aquesta component és massa petita com per a que la difracció de neutrons sigui capaç de veure-la.

- una forta pujada de la magnetització a baixa temperatura. L'origen d'aquest efecte és dubtós, encara que el podem associar, o bé a l'existència d'algun tipus d'impuresa



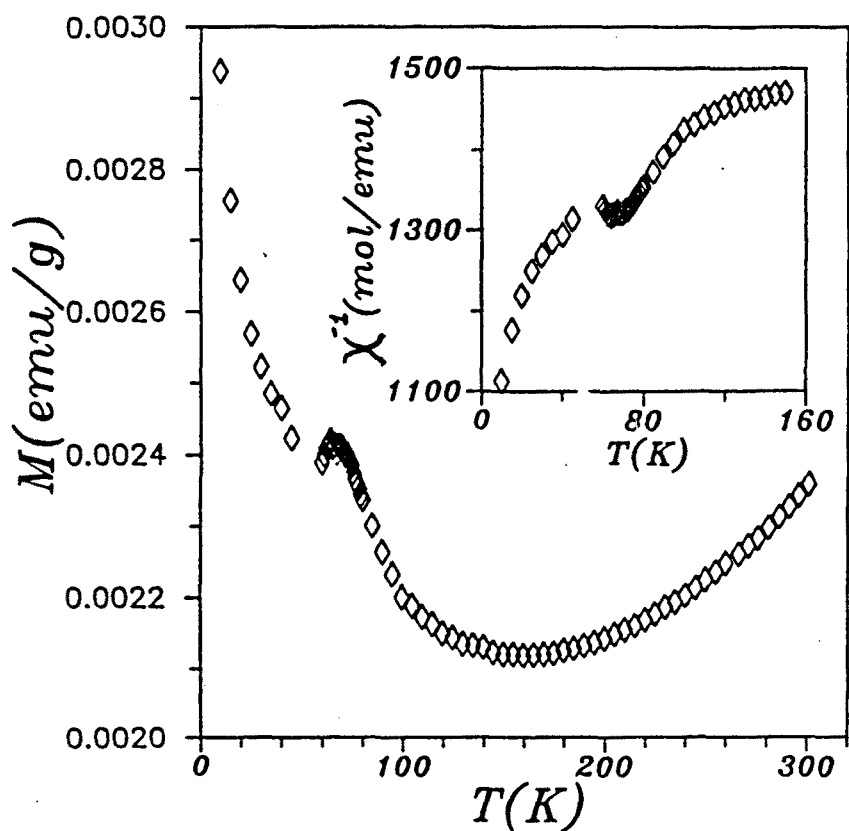


Figura II-12:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Corba de magnetització  $M(T)$  ( $H = 1.5$  kOe).

Inset: Detall de la zona de baixa temperatura de la inversa de la susceptibilitat ( $X = M/H$ ).

paramagnètica, conseqüència de la progressiva degradació de la mostra, o a l'existència de defectes magnètics (probablement provocats per la inhomogeneïtat en la distribució dels oxigens), és a dir, a la presència de clusters de spins de  $\text{Ni}^{2+}$  en estat paramagnètic. Discernir entre ambdues possibilitats necessitaria d'un detallat estudi amb monocristalls.

3) vist que per sota de  $T = 150$  K tenim superposats aquests dos efectes, així com la contribució a la susceptibilitat de l'estructura antiferromagnètica del  $\text{Ni}^{2+}$ , la inversa de la susceptibilitat no es comporta com una llei de Curie (Figura II-12. Inset), amb la qual cosa no podem extreure més informació respecte a l'origen de la pujada a baixa temperatura.

L'estudi de les corbes de magnetització isoterms ens permet una comprensió més profunda d'aquest comportament magnètic. En la Figura II-13 representem aquestes corbes per a diverses temperatures entre  $T = 4.2$ -200 K, mesurades en camp descendent des de camp màxim  $H = 5$  T. En la Figura II-14 representem un detall del cicle d'histèresi complet mesurat a  $T = 4.2$  K. En la Figura II-15 recullim el valor de la magnetització a camp màxim  $M(H = 5$  T) en funció de la temperatura.

En aquestes figures és fa palesa:

1) la progressiva pèrdua de la linealitat de les corbes  $M(H)$  en baixar la temperatura, com a conseqüència del desenvolupament de la component feble ferromagnètica. En aquest sentit, l'anàlisi de teoria de grups és correcta.

2) la magnetització remanent i el camp coercitiu són nuls per sobre de 80 K. Per sota d'aquesta temperatura, la magnetització remanent és de prop de  $M_r \approx 10^{-3}$  uem/g,

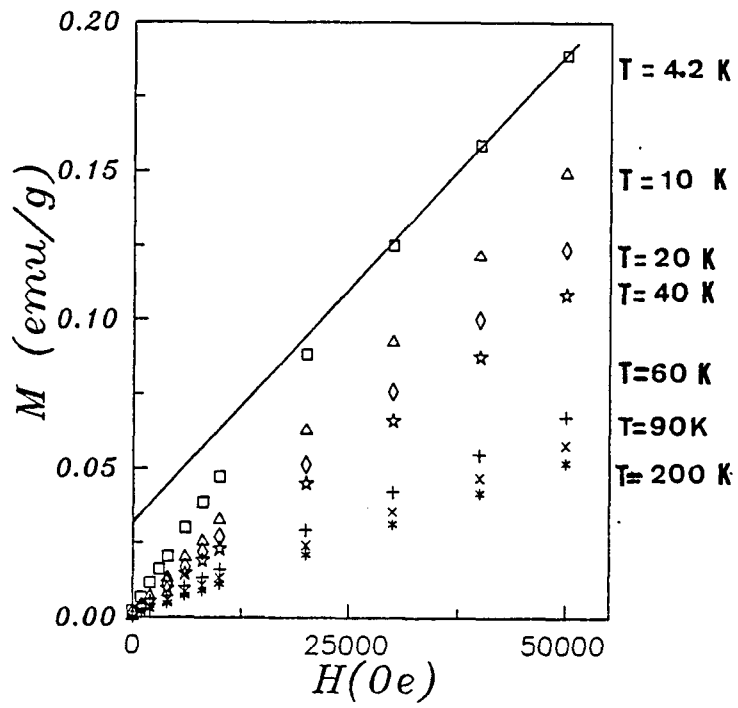


Figura II-13: Corbes de magnetització a diverses temperatures pel  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

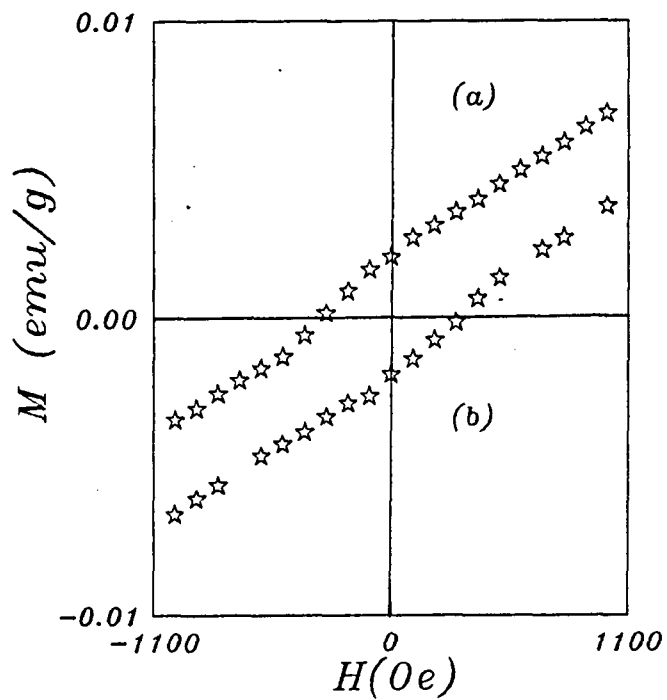


Figura II-14:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Detall del cicle d'histèresi en el rang  $(-0.1 \text{ T} < H < 0.1 \text{ T})$ , mesurat a  $T = 4.2 \text{ K}$ . (a) branca descendent, (b) branca ascendent.

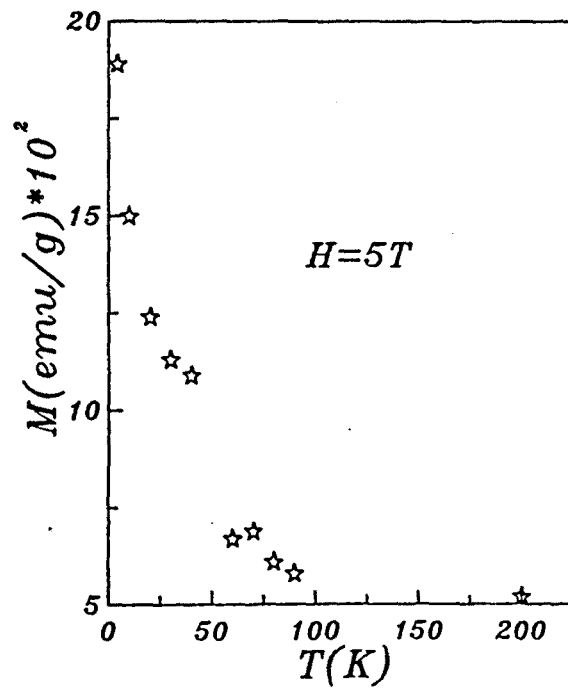


Figura II-15:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Valors de la magnetització a camp màxim  $M$  ( $H = 5\text{ T}$ ) en funció de la temperatura.

independentment de la temperatura, i el camp coercitiu creix monotònicament fins assolir un valor màxim de  $H_c \approx 300$  Oe a  $T = 4.2$  K. En aquest sentit, podem pensar que per sota de la temperatura a la qual es produeix la transició ortoròmbica-tetragonal, la component feble ferromagnètica d'aquesta transició derivada, forma una certa estructura de dominis. La forma de les corbes  $M(H)$  demostra, d'una banda, que aquests dominis són totalment invertits en aplicar un camp de  $H = 5$  T, i, d'altra banda, el camp necessari per assolir aquesta inversió (camp a partir del qual  $M(H)$  és lineal) creix en baixar la temperatura. Aquest camp es de l'ordre de  $H = 3$  T quan  $T \leq 10$  K, i decreix bruscament per sobre d'aquesta temperatura ( $H = 1$  T,  $T = 20$  K).

3) en cap de les corbes  $M(H)$  és possible identificar una transició induïda pel camp com l'observada en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /40,52/. Aquesta transició és característica d'una transformació metamagnètica: per un cert camp crític aplicat al llarg de l'eix c, la petita component del moment del Cu que es disposa fora del pla, i que es troba ordenada antiferromagnèticament, esdevé feble ferromagnètica (WF). Crabtree et al. /53/ argumenten que en aquest sistema la component WF s'ordena a llarg abast en el pla, però no hi ha correlació de llarg abast entre les components de plans diferents. En qualsevol cas, en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  no existeix remanència, amb la qual cosa la component WF no forma una estructura de dominis. En el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  el fet que no observem aquesta transició induïda per camp, així com la progressiva inversió de les components WF, ens fa pensar que fins i tot l'ordre bidimensional a llarg abast s'ha perdut.

La formació de parets de domini en els òxids de Ni pot

ésser conseqüència de la disminució de la interacció intrapla respecte als òxids de Cu isoestructurals: la teoria clàssica de les ones de spin preveu que la velocitat de dispersió  $c$  d'aquestes s'escriu, en funció de la constant de bescanvi  $J$ ,

$$c = S \cdot J \cdot Z \cdot a / \sqrt{2} \quad (11)$$

on  $Z$  és el nombre de primers veïns d'un spí donat, de tal manera que la determinació experimental de la velocitat de dispersió de les ones d'spí en el pla ens mena a una avaluació de la integral de bescanvi antiferromagnètica  $J_{NN}$ . Pel  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , Aeppli et al. /38/ troben, a partir de mesures de difusió inelàstica de neutrons en la regió d'altres energies, un valor  $hc = 0.85 \pm 0.03 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , del qual se'n deriva ( $S = 1/2$ ,  $a = 3.79 \text{ \AA}$ ) una constant de bescanvi entre ions de Cu dins el pla  $J_{NN} = 0.16 \text{ eV}$ , lleugerament superior a la determinada, experimentalment, mitjançant espectroscòpia Raman ( $J_{NN} = 0.14 \text{ eV}$ ). Pel que fa al  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , els mateixos autors /39/ donen un valor  $hc \approx 0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ , d'on ( $S = 1$ ,  $a = 3.86 \text{ \AA}$ )  $J \approx 0.02 \text{ eV}$ , valor un ordre de magnitud inferior a l'obtingut pel  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

D'altra banda, per un sistema amb simetria cúbica i anisotropia uniaxial, l'energia superficial associada a una paret de Bloch s'expressa /54/

$$E_s = 2\pi \cdot (2J \cdot S^2 \cdot K/a)^{1/2} \quad (12)$$

on  $J$  és la interacció de bescanvi,  $K$  és la primera constant d'anisotropia,  $S$  és el valor del spin i  $a$  és el paràmetre de xarxa. Així, si suposem que en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  i en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$

l'anisotropia magnetocristal·lina és practicamente la mateixa, el fet que en el segon la interacció de bescanvi sigui molt menor te com a conseqüència la disminució, respecte als òxids de Cu isoestructurals, de l'energia de formació d'una paret de domini. En aquest sentit, la component feble ferromagnètica existent en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  per sota de  $T_{C2} \approx 75 \text{ K}$  no s'ordena a llarg abast, sinó que forma una estructura de dominis.

Tanmateix, en aquests sistemes bidimensionals descrits per la hamiltoniana de Heisenberg, l'ordre tridimensional apareix quan la longitud de correlació dins el pla  $l(T)$ , creix fins a que la interacció efectiva entre plans  $(l(T)/a)^2 \cdot J'$ , on  $J'$  és la integral de bescanvi entre spins primers veïns de dos plans adjacents), esdevé comparable a  $K_B \cdot T$ . Així, a la temperatura d'ordre tridimensional  $T_N$ , podem escriure  $(l(T_N)/a)^2 \cdot J' \approx K_B \cdot T_N$  (equació (6)). Els valors que s'estimen de  $J'$  a partir d'aquesta expressió són de 0.003 meV en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (experimentalment Thio et al. /30/ obtenen un valor de 0.0026 meV a partir de les corbes de magnetització) i de 0.007 meV en el  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . D'altra banda, pel  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  podem avaluar  $J'$  de la següent manera:

i) derivem la magnitud de la longitud de correlació reduïda  $l/a$  (per a  $T = T_N$ ) a partir de les equacions (4) i (5), imposant  $J = 0.02 \text{ eV}$  /39/,  $T_N = 320 \text{ K}$  i  $S = 1$ , de la qual cosa resulta  $l(T_N)/a \approx 7$ . Aquest valor molt inferior a l'obtingut en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $l(T_N)/a \approx 135$ ) i en el  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $l(T_N)/a \approx 35$ ); de manera que, efectivament, en els òxids de Ni tipus  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  la longitud de correlació antiferromagnètica en el pla és molt menor que en els òxids de Cu isoestructurals.

ii) amb aquest valor de la longitud de

correlació reduïda, l'equació (6) ens porta a  $J' \approx 0.6$  meV, la qual és molt superior a les obtingudes en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  i  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Tanmateix, la relació  $J'/J$  és una mesura de la bidimensionalitat de l'estructura magnètica, de forma que quan més propera a zero és aquesta magnitud, més vàlid és el model de Heisenberg bidimensional. Amb els valors de que disposem, obtenim que  $J'/J \approx 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 10^{-4}$  i  $3 \cdot 10^{-3}$  en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  i  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , respectivament, de la qual cosa concluïm que ens allunyen progressivament d'una estructura magnètica veritablement bidimensional.

Aquestes diferències (tant de la integral de bescanvi dins el pla, com entre plans) són producte de la simetria local dels octàedres  $\text{NiO}_6$  i  $\text{CuO}_6$ . En el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , aquest octàedre es troba fortament allargat, de tal manera que la distància Cu-O en el pla és molt més petita que la distància al llarg de l'eix c ( $\text{Cu-O}(1) = 1.91 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu-O}(2) = 2.39 \text{ \AA}$ ) la qual cosa indueix una forta correlació magnètica bidimensional entre els moments magnètics dins el pla, i una molt feble interacció entre plans. Alhora, en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , aquesta distorsió axial no és tan exagerada ( $\text{Ni-O}(1) = 1.93 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-O}(2) = 2.15 \text{ \AA}$ ), la correlació dins el pla disminueix i la interacció entre plans augmenta. En aquest sentit, aquesta feble correlació bidimensional té com a resultat una més feble interacció entre els ions paramagnètics  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ , tal com demostren diverses tècniques experimentals /70/

Tanmateix, en la regió d'alt camp, un cop hem assolit la saturació, podem representar les corbes de magnetització

$$M(H, T) = M_0(T) + X_d(T) \cdot H \quad (13)$$



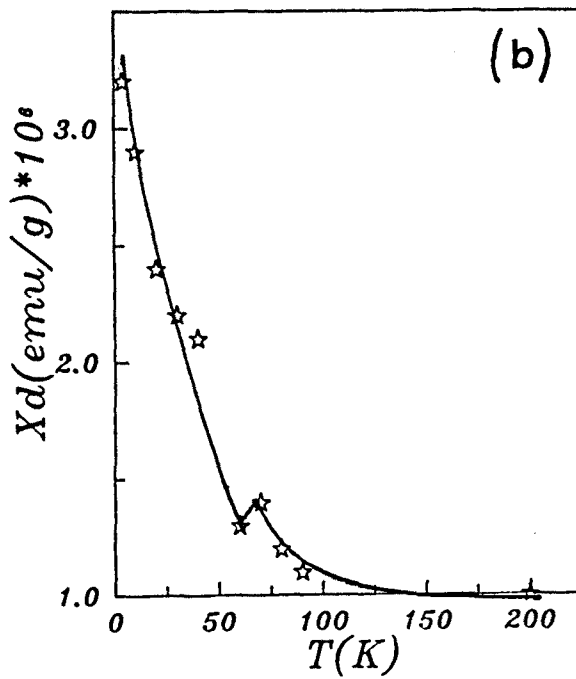
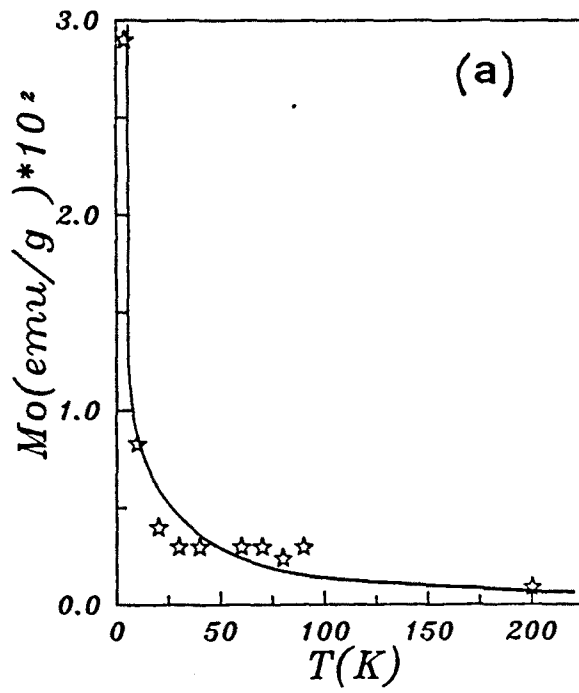


Figura II-16:  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . (a) Magnetització extrapolada a camp zero  $M_0$  i (b) Susceptibilitat d'alt camp  $X_d$ , en funció de la temperatura.

on  $M_0(T)$  (Figura II-16(a)) és la magnetització a camp zero extrapolada del règim lineal, i  $X_d(T)$  (Figura II-16(b)) és la susceptibilitat diferencial d'alt camp. Observem que, en creuar la transició de fase estructural no apareix cap efecte especial en la magnetització de saturació, i tant sols s'aprecia un lleuger pic en el valor de la magnetització a  $H = 5$  T i en la susceptibilitat diferencial d'alt camp.  $M_0$  creix a baixa temperatura, de forma que per  $T = 4.2$  K,  $M_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  uem/g =  $2.2 \cdot 10^{-3}$   $\mu_B$ /f.u., la qual cosa indica que els moments del  $Ni^{2+}$  formen un angle de  $\vartheta = 0.06^\circ$  amb el pla, conseqüència de la rotació de l'octàedre  $NiO_6$  ( $\vartheta = 7^\circ$ ). Si extrapolem el comportament de  $M_0$  a  $T = 0$ , resulten  $M_0 = 3.6 \cdot 10^{-3}$   $\mu_B$ /f.u. i  $\vartheta = 0.10^\circ$ . En el  $La_2CuO_4$ , aquesta extrapolació a  $T = 0$  dels valors deduïts de les corbes de magnetització de monocristall /40/, ens porta a un valor del moment lleugerament inferior ( $3 \cdot 10^{-3}$   $\mu_B$ /f.u.) i un angle lleugerament superior ( $0.17^\circ$ ). En aquest cas l'octaedre  $CuO_6$  forma un angle  $\vartheta = 3^\circ$  amb la base.

Finalment, a partir de l'angle  $\vartheta$  i de la interacció de bescanvi en el pla  $J_{NN}$  podem avaluar la interacció antisimètrica  $J_{bc}$ , puix que  $\vartheta = J_{bc}/2 \cdot J_{NN}$ . Així, en el  $La_2NiO_4$ ,  $J_{bc} = 0.07$  meV, que és un ordre de magnitud inferior al valor experimentalment trobat en el  $La_2CuO_4$  ( $J_{bc} = 0.55 \pm 0.05$  meV a partir de la mesura del gap en l'espectre de magnons en el pla /41/.

#### b) $Nd_2NiO_4$

La dependència de la susceptibilitat de baix camp amb la temperatura ha estat mesurada per a diversos camp externs aplicats, per tal d'identificar les diferents transicions observades en els

espectres de difracció de neutrons /50/, prenent especial cura en aquells intervals on aquestes anomalies havien estat previament detectades. En les figures II-17 i II-18 representem, respectivament, aquesta dependència i la de la inversa de la susceptibilitat, mesurada mitjançant una balança de Faraday amb un camp aplicat  $H_{ex} = 1.56$  kOe.

Aquestes figures indiquen clarament:

1) un creixement sobtat de la susceptibilitat (Fig. II-17. Inset) a  $T_{c1} = 130$  K i que indica l'aparició d'una component ferromagnètica. Per aquesta temperatura la difracció de neutrons demostra que es produeix una transició de fase estructural ortoròmbica-tetragonal, associada a la rotació de l'octàedre  $NiO_6$  i que, tanmateix, implica una reorientació dels moments magnètics del Ni. Més endavant discutirem aquest efecte a partir de la dependència de la magnetització amb al camp aplicat.

2) per sobre de  $T_{c1}$  i fins temperatura ambient, la susceptibilitat es regeix, bàsicament, per una llei tipus Curie-Weiss (Fig. II-18). En aquesta regió, la subxarxa del Ni es troba antiferromagnèticament ordenada (de manera que la seva contribució a la susceptibilitat serà, bàsicament, independent de la temperatura) i el  $Nd^{3+}$  es comporta com un paramagnet que es polaritza per efecte de la temperatura. En baixar per sota de  $T_{c1}$ , la inversa de la susceptibilitat es desvia de la relació lineal amb la temperatura, indicant la superposició d'una component ferromagnètica.

3) per sota de 80 K, es fa evident un creixement de la susceptibilitat extremadament fort, que associem a la polarització anòmala del  $Nd^{3+}$  (anòmala en el sentit que és molt

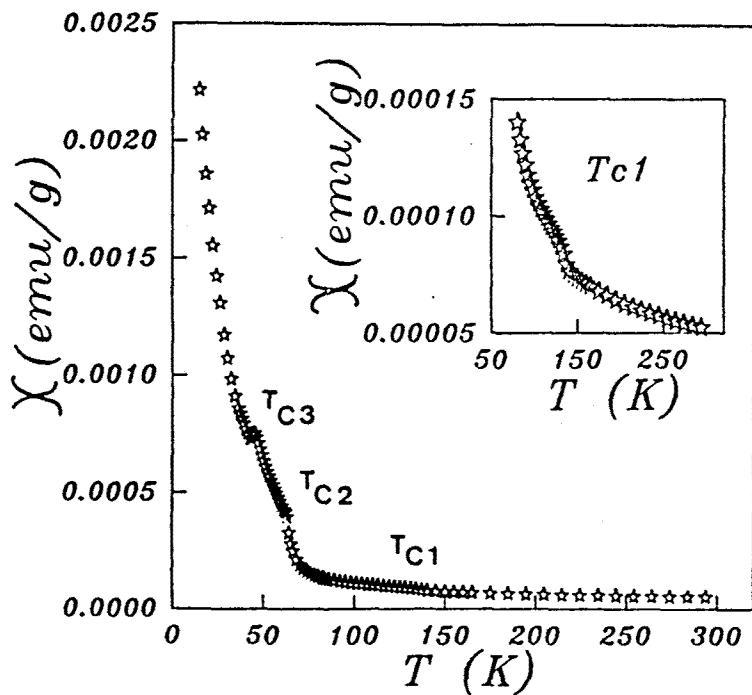


Figura II-17:  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Susceptibilitat de baix camp en funció de la temperatura. Camp extern aplicat  $H_{\text{ex}} = 1.56$  kOe.

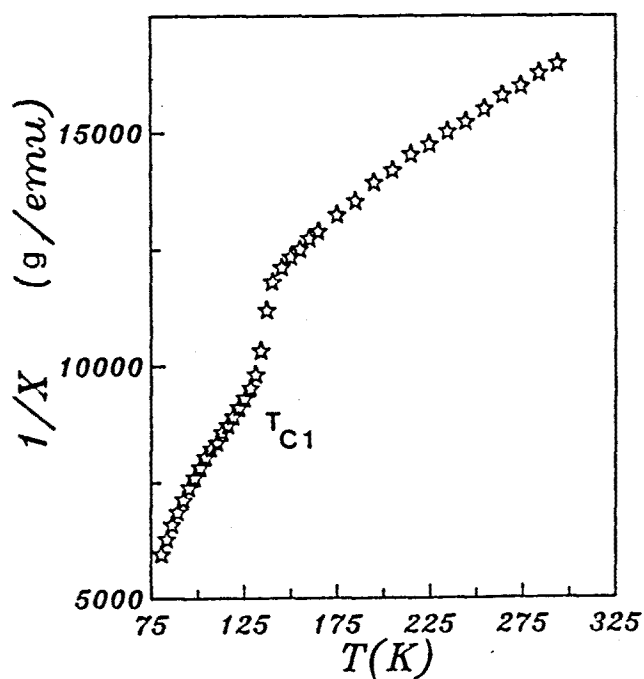


Figura II-18:  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ . Inversa de la susceptibilitat ( $H_{\text{ex}} = 1.56$  kOe) en funció de la temperatura. Rang de temperatures:  $80 < T < 300$  K.

superior al que experimentaria si es comportés com un paramagnet polaritzat per efecte de la temperatura. De fet, per sota de  $T = 120$  K comencen a ser importants els efectes del camp cristal·lí /48/, però molt menys que aquesta polarització anòmala), anàlogament al detectat mitjançant difracció de neutrons, on la intensitat magnètica del pic de Bragg (011) augmentava bruscament per sota d'aquesta temperatura.

4) l'aparició de dues anomalies a  $T_{c2} = 68$  K i  $T_{c3} = 45$  K, tanmateix observades en el comportament anòmal d'alguns pics de Bragg i que poden assenyalar algun tipus de reorientacions del spin dels ions  $Ni^{2+}$  i que, consegüentment, afecten a la subxarxa de  $Nd^{3+}$ .

Cal esmentar que el rang de temperatures assolible per la balança de Faraday de que disposem (14-300 K), no ens permet detectar la temperatura d'ordre antiferromagnètic del  $Ni^{2+}$  ( $T_N \approx 320$  K), i solament podem intuir que, probablement, per sota de 14 K es produirà l'ordre cooperatiu del  $Nd^{3+}$ . En la Figura II-19 recullim la part real de la susceptibilitat, mesurada mitjançant un susceptòmetre AC, en el rang de temperatures 5-300 K, per dos camps diferents ( $H = 0.1$  Oe i  $H = 5$  Oe). Aquesta figura posa clarament de manifest, i) un pic en la susceptibilitat a  $T_{N2} \approx 11$  K, que associem a l'ordre cooperatiu dels cations  $Nd^{3+}$  i ii) un segon pic a  $T_{c2} \approx 68$  K, que com ja hem esmentat podria assenyalar algun tipus de reorientació dels spins dels cations  $Ni^{2+}$ .

Una comprensió més profunda dels diversos mecanismes que governen el complex comportament magnètic del compost estequiomètric  $Nd_2NiO_4$  pot assolir-se mitjançant les corbes de magnetització isoterms. En la Figura II-20 representem aquestes

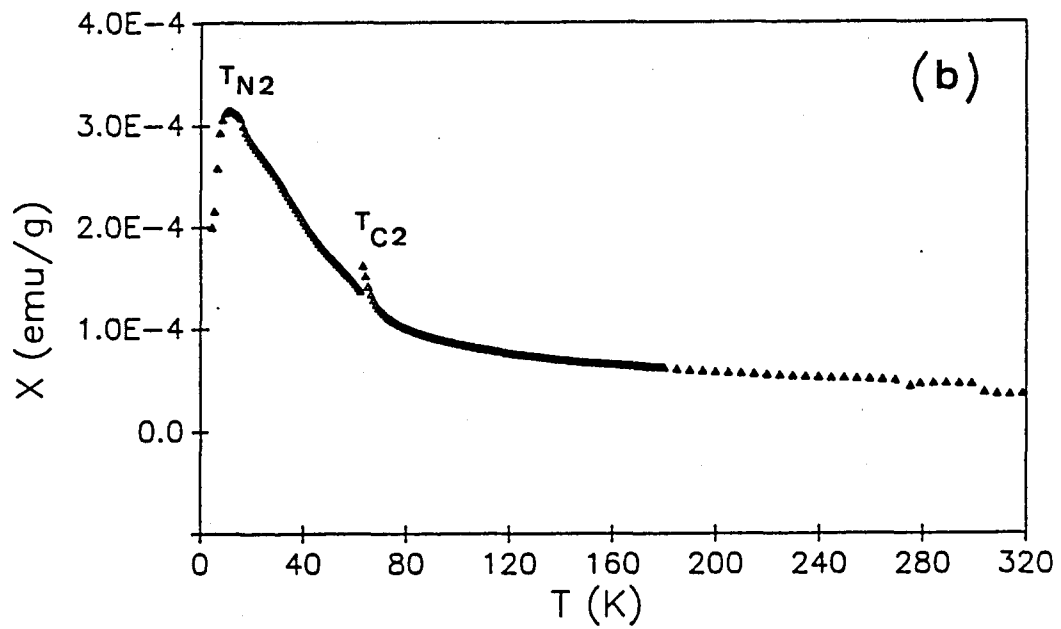
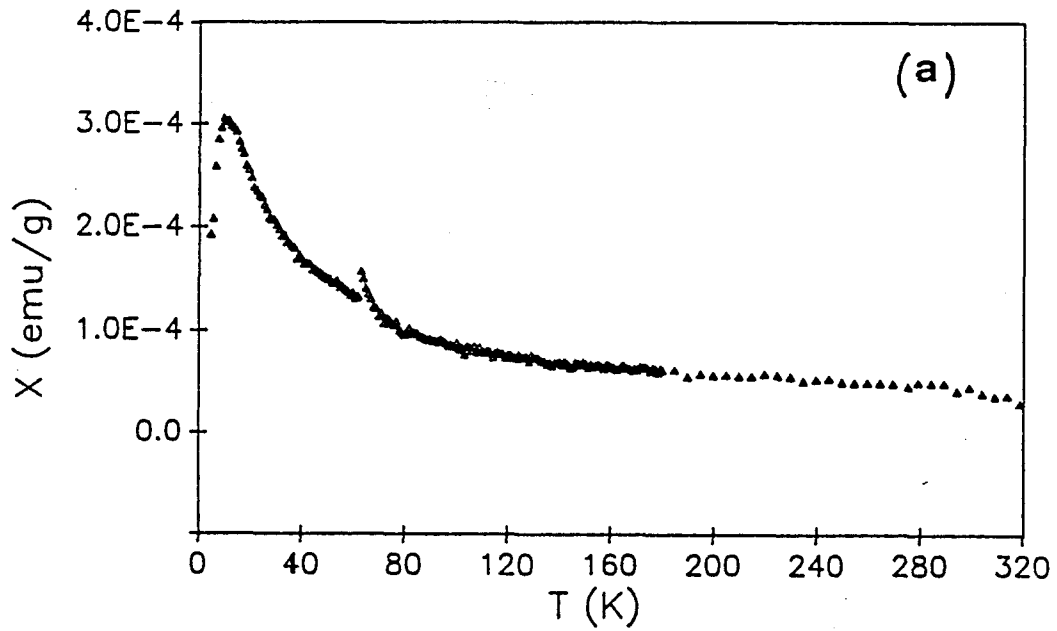


Figura II-19: Part real de la susceptibilitat del compost  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , mesurada mitjançant un susceptòmetre AC ( $\nu = 111 \text{ s}^{-1}$ ) per a dos camp diferents, (a)  $H = 0.1$  Oe i (b)  $H = 5$  Oe.

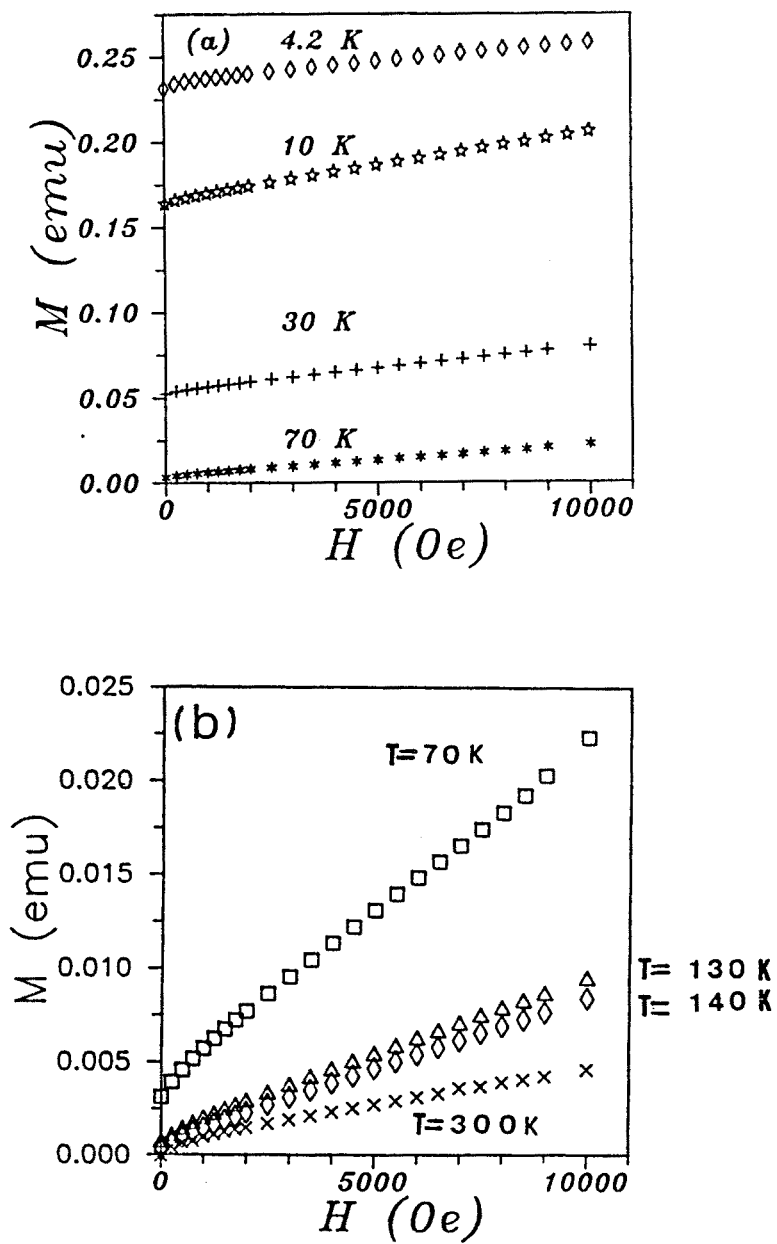


Figura II-20: Corbes de magnetització isotermes. Camp màxim aplicat:  $H_{\max} = 1 \text{ T}$ . Rang de temperatures: (a)  $4.2 < T < 70 \text{ K}$ , (b)  $70 < T < 300 \text{ K}$  ( $m = 0.01619 \text{ g}$ ).

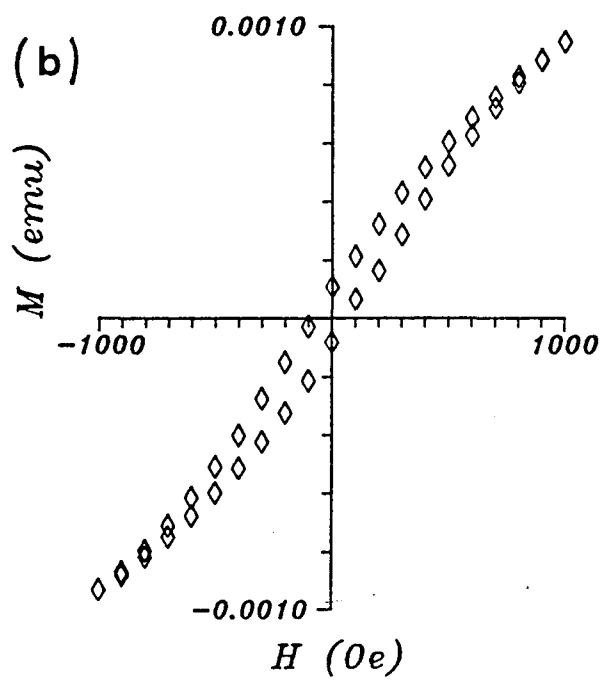
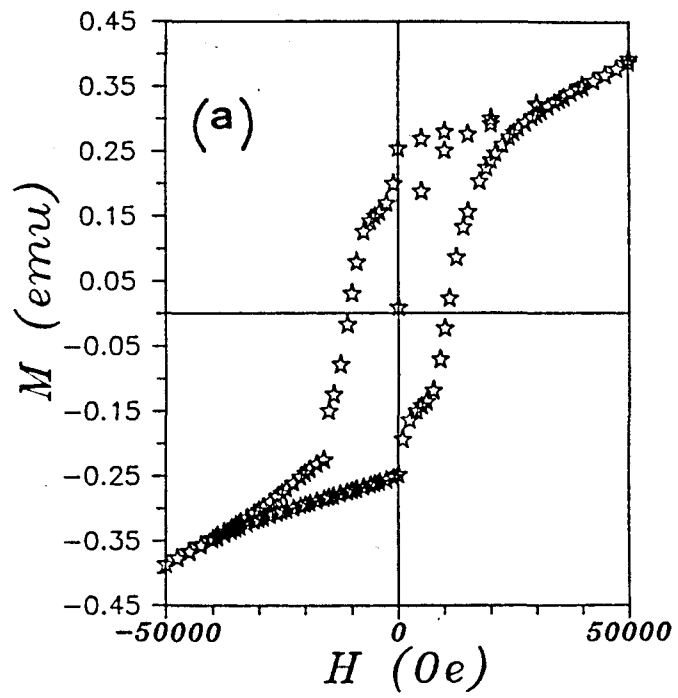


Figura II-21: Cicles d'histèresi: (a)  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $H_{\text{max}} = 5 \text{ T}$ , (b)

$T = 300 \text{ K}$ ,  $H_{\text{max}} = 0.1 \text{ T}$ .



corbes per a diverses temperatures entre 4.2 K i 300 K, mesurades en camp descendent des de camp màxim  $H_{\max} = 1T$ . En la Figura II-21 representem els cicles d'histeresi complets mesurats a  $T = 4.2$  K ( $H_{\max} = 5T$ ) i  $T = 300$  K ( $H_{\max} = 0.1 T$ ).

Aquestes figures demosten que:

1) les corbes de magnetització i els cicles d'histeresi presenten tots els trets més característics dels materials ferromagnètics: corba de primera imanació, simetria en el cicle d'histeresi i aparició, d'una magnetització remanent, i d'un camp coercitiu.

2) els valors de la magnetització són fortament dependents del camp màxim prèviament aplicat. (incidirem més profundament en aquest fet en comentar les corbes de magnetització isoterms obtingudes sota camp màxim de 20 T). Tots aquests fets indiquen l'existència de dominis tipus ferromagnètic, els quals no poden ser invertits ni en el cas d'aplicar un camp màxim de 5 T, la qual cosa implica que l'anisotropia magnètica del  $Nd_2NiO_4$  és important. Aquest fet és corroborat per l'observació de fortes caigudes anòmales en el cicles d'histeresi quan el camp es invertit, fenomen característic en un ferromagnet on les parets dels dominis són molt primes (forta anisotropia), de manera que aquestes resten fàcilment atrapades pels defectes estructurals.

3) el camp coercitiu a 4 K és inusualment gran en aquest tipus de sistemes ( $H_c = 1.1$  T, camp màxim aplicat  $H_{\max} = 5$  T). Aquest valor és realment singular si el comparem amb d'altres òxids de Ni o de Cu isoestructurals on es desenvolupa aquest comportament febleferromagnètic, com, per exemple, en el  $La_2NiO_4$  on  $H_c \approx 300$  Oe a  $T = 4.2$  K). Tanmateix, és molt remarcable la

dependència del camp coercitiu amb la temperatura: disminueix un ordre de magnitud quan  $T = 70 \text{ K}$  ( $H_c = 1200 \text{ Oe}$ ) i és pràcticament nul per sobre de  $T_{c1} = 130 \text{ K}$  (Figura II-22).

4) en cap de les corbes  $M(H)$  a diferents temperatures que han esta mesurades aplicant un camp màxim de 5T, és possible d'identificar una transició induïda per camp, com l'observada en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /40/

5) La formació de parets de domini en els òxids de Ni pot ser conseqüència de la disminució de la interacció intrapla respecte als òxids de Cu isoestructurals, com ha estat proposat per Aeppli et al /39/ a partir de mesures de difusió inelàstica de neutrons. La no-observació d'una transició metamagnètica per sota de  $H = 5 \text{ T}$  en el  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  i, el fet que la progressiva inversió de les components ferromagnètiques és semblant a la inversió de les parets dels dominis en un ferromagnet, poden induir-nos a pensar que fins i tot l'ordre bidimensional de llarg abast de la component feble ferromagnètica ha desaparegut. Això no és així: en la Figura II-23 representem les corbes de magnetització a  $T = 4 \text{ K}$  mesurades, en camp descendent a partir de dos camps màxims  $H_{\text{max}} = 8$  i  $20 \text{ T}$ , en el Service National des Champs Intenses de Grenoble. En la Figura II-24 recullim els valors de la magnetització per a diversos camps ( $M_r(H=0)$ ,  $M(H=1\text{T})$ ,  $M(H=5\text{T})$ ), en funció del camp màxim prèviament aplicat ( $H_{\text{max}} = 1, 5, 8, 10, 15$  i  $20 \text{ T}$ ).

La Figura II-24 clarament demostra que la magnetització no se satura fins assolir un camp màxim aplicat superior a  $8 \text{ T}$ . D'altra banda, les corbes de magnetització fan palesa que la magnetització pateix un canvi de corbatura en l'interval  $3.5\text{-}6 \text{ T}$ . Associem aquesta inflexió a la materialització d'una transició

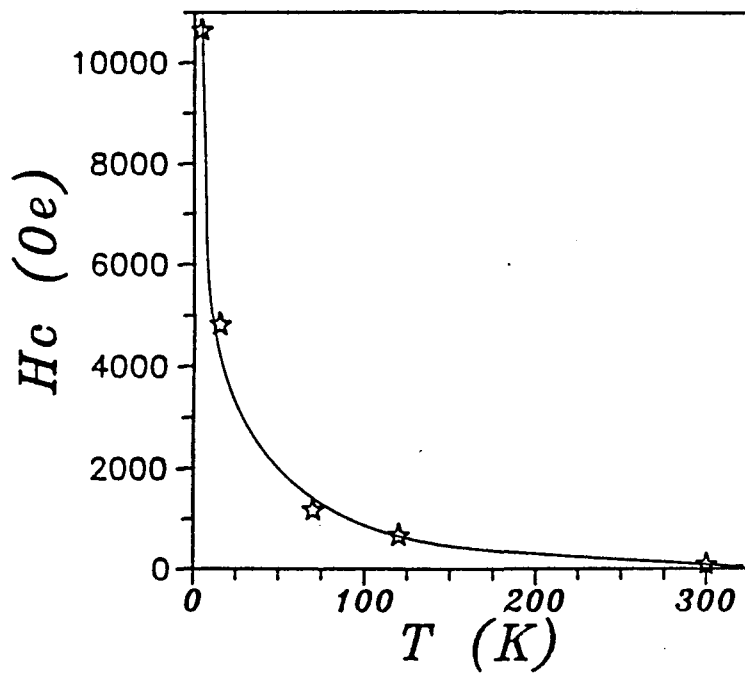


Figura II-22: Camp coercitiu  $H_c$  en funció de la temperatura. Camp màxim aplicat  $H_{\max} = 5$  T.

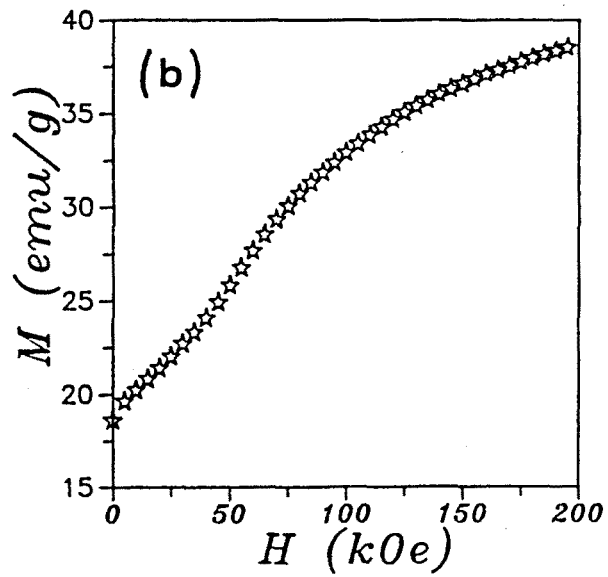
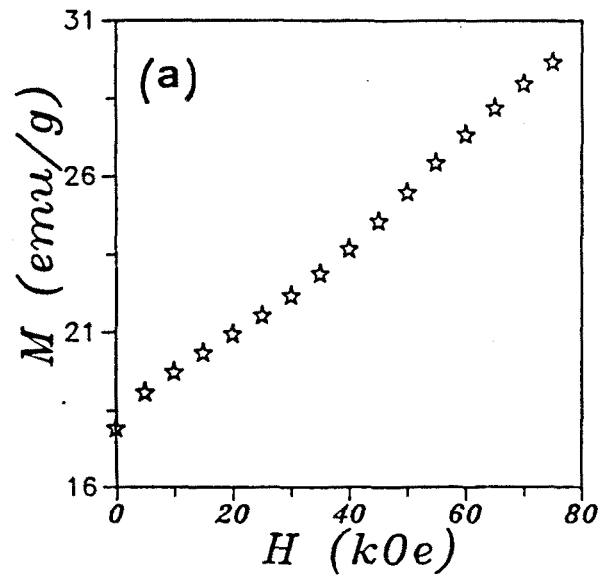


Figura II-23: Corbes de magnetització mesurades a  $T = 4.2$  K per a diversos camps màxims: (a)  $H_{\max} = 8$  T, i (b)  $H_{\max} = 20$  T

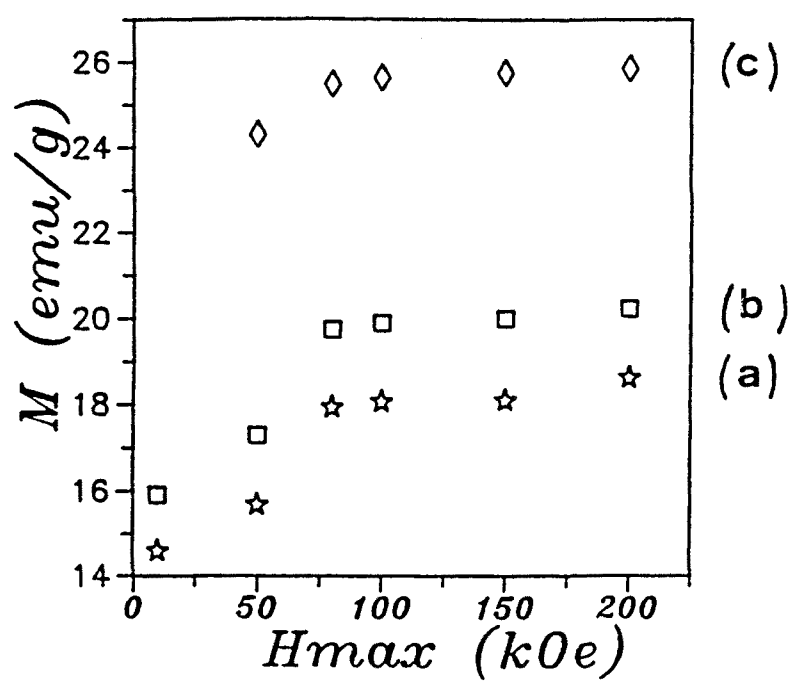


Figura II-24: Magnetització en funció del camp màxim aplicat, per a diversos valors del camp: (a)  $H = 0$  (magnetització remanent), (b)  $H = 1$  T, i (c)  $H = 5$  T.

metamagnètica de l'estil de l'observada en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , molt suavitzada en el nostre cas en tractar-se d'una mostra policristal·lina.

Assumim que el camp crític  $H_{cr}$  al qual es produeix aquesta transició resta determinat pel punt d'inflexió de la corba  $M(H)$ , amb la qual cosa pot obtenir-se a partir de la derivada de la magnetització respecte el camp. El camp crític que avaluem d'aquesta manera, és independent del camp màxim aplicat, com era d'esperar, i val  $H_{cr} = 5.25$  (25) T a  $T = 4.2$  K, molt semblant al trobat en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  /40/ ( $H_{cr} = 5.7$  T, extrapolant el comportament a  $T = 0$  K). Aquest valor del camp crític indica que en la regió on es produeix aquest canvi de corbatura hi ha superposats els efectes de la inversió dels dominis, efectes que s'extenen fins a  $H \approx 8$  T.

Aquest resultat és força rellevant: en el  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  apareixen, d'una banda, una estructura de dominis ( $M_r \neq 0$ ), la qual cosa no es produïa en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , i, d'altra banda, una transició metamagnètica induïda per camp. Més endavant incidirem sobre qui és el responsable de l'aparició de la component feble ferromagnètica i sobre l'origen d'aquesta transició.

6) si ens situem per sota del camp crític, les corbes de magnetització per a camp màxim aplicat  $H = 1$  T, poden representar-se

$$M(H, T) = M_0(T) + X_d(T) \cdot H_a \quad (14)$$

on  $M_0(T)$  (Figura II-25) és la magnetització extrapolada a camp zero a partir del règim lineal,  $X_d(T)$  (Figura II-26) és la susceptibilitat diferencial d'alt camp i  $H_a$  és el camp aplicat. Els

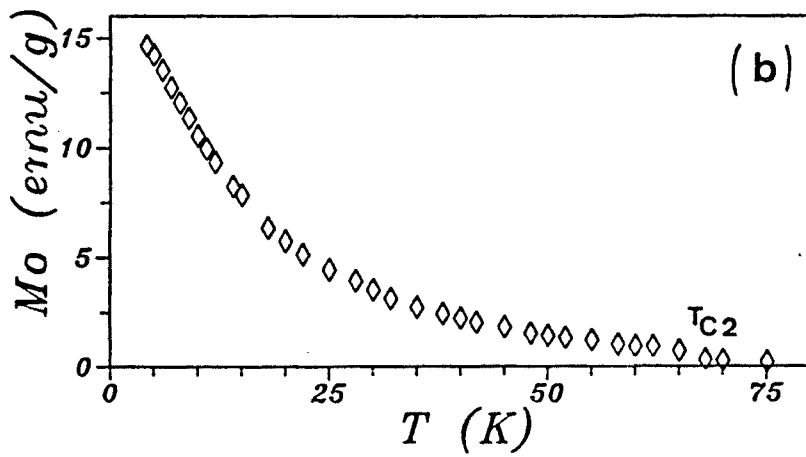
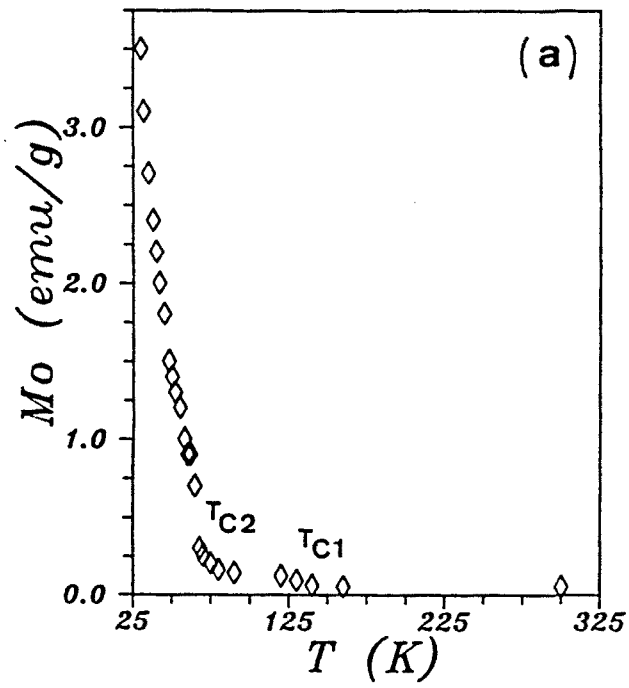


Figura II-25: Valors de la magnetització extrapolada a camp zero  $M_0$  en funció de la temperatura en el rang, (a) 25-300 K, (b) 4-75 K.

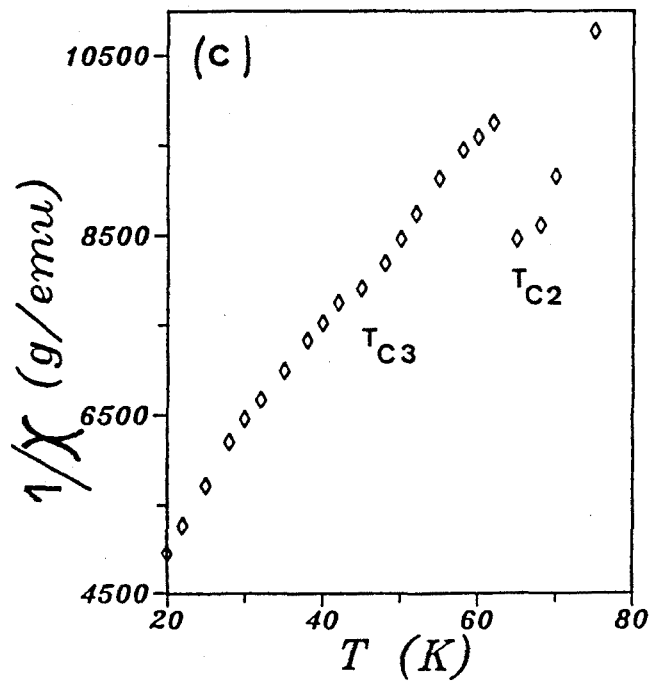
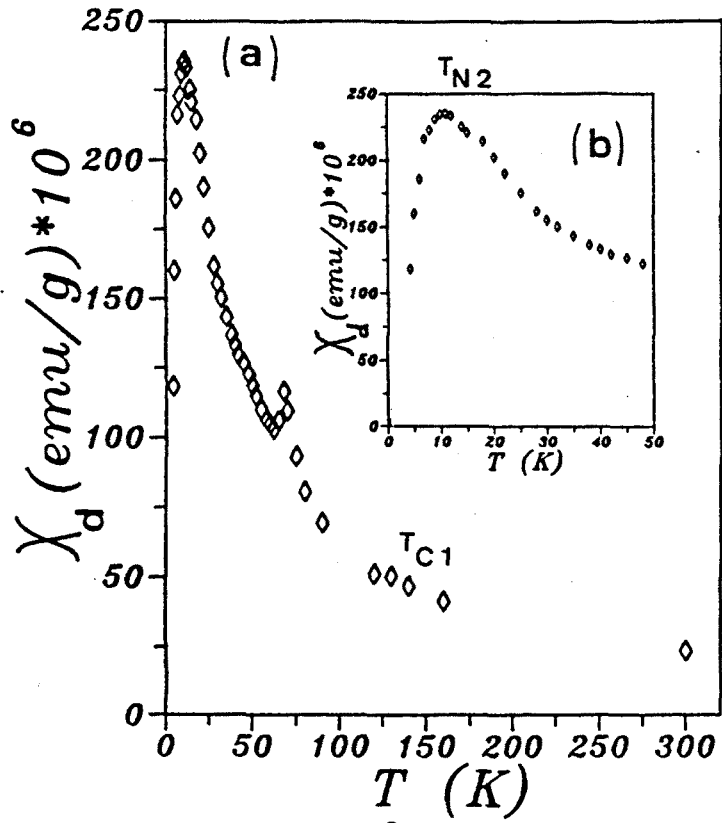


Figura II-26: (a) Susceptibilitat diferencial d'alt camp  $\chi_d$  en funció de la temperatura, (b) detall de la regió de baixa temperatura, i (c) detall de la inversa de la susceptibilitat en el rang 20-80 K.



valors de  $M_0(T)$  es troben molt aprop dels valors de la remanència, a causa del caràcter quasi-lineal de les corbes de magnetització.

De les figures II-25 i II-26, concloem:

- tant  $X_d$  vs  $T$  com  $M_0$  vs  $T$  presenten un salt a  $T_{c1} = 130$  K. Així, la component ferromagnètica comença a desenvolupar-se per sota d'aquesta temperatura, és a dir, en el moment en què es produeix la transició de fase estructural. El caràcter de primer ordre d'aquesta, s'evidència per l'aparició de certa histèresi en la magnetització quan fem cicles de temperatura.

- per sobre de  $T_{c1}$  resta una molt petita histèresi magnètica (Figura II-21(b)), que atribuïm a la presència d'una petita quantitat de Ni metàl·lic que es forma durant el procés de reducció de la mostra. En resum, el fet indubtable és que l'augment de la component ferromagnètica dóna suport als arguments de teoria de grups que preveuen que aquesta component no és compatible amb el grup d'espai Bmab.

- per  $T > T_{c1}$ , la simetria no permet l'existència d'una component feble ferromagnètica al llarg de l'eix c. Per  $T < T_{c1}$ , aquesta component desenvolupa un camp de bescanvi intern que actua sobre els cations  $Nd^{3+}$  i els polaritza, de forma que, per sota d'uns 80 K, aquests comencen a contribuir fortament a  $M_0$ . De fet, aquest camp intern és conseqüència de la interacció Ni-Nd, amb la qual cosa, donat que aquesta existeix des del moment que el Ni s'ordena ( $T < T_{Ni}$ ), el camp intern existeix tanmateix des d'aquest moment. Si consideren que aquesta interacció de bescanvi és isòtropa, el camp de bescanvi intern s'escriu, en el model de camp mig, /55/

$$H_{\text{int}} = 2 \cdot Z \cdot J_{\text{Nd-Ni}} \cdot \langle S_{\text{Ni}} \rangle / g \cdot \mu_{\text{B}} \quad (15)$$

on  $J_{\text{Nd-Ni}}$  és la interacció de bescanvi Nd-Ni i Z és el nombre de primers veïns. Així, en aparèixer magnetització espontània  $\langle S_{\text{Ni}} \rangle \neq 0$ , apareix un camp de bescanvi intern. En aquest sentit, en el rang de temperatures  $T_{c1} < T < T_{N1}$ , la simetria restringeix els moments magnètics dels cations  $\text{Ni}^{2+}$  al pla a-b, amb la qual cosa el camp intern únicament té component en aquest pla. Per  $T < T_{c1}$ , la nova simetria cristal·logràfica, resultant de la transició de fase estructural, permet l'aparició d'una component feble ferromagnètica al llarg de l'eix c (mode  $f_z$ ). Per tant, en aquest rang de temperatures, el camp intern té una component en aquesta direcció, la qual polaritza els cations  $\text{Nd}^{3+}$ . L'augment de  $M_0$  experimentalment observat és resultat d'aquesta polarització.

- l'existència de dues anomalies per  $T_{c2} = 68 \text{ K}$  (molt prominent en  $X_d$  vs T i  $M_0$  vs T) i  $T_{c3} = 45 \text{ K}$  (evident en  $X_d^{-1}$  vs T). Per  $T < T_{c2}$ ,  $M_0$  creix fermament, tot i indicant que el camp intern que actua sobre els cations  $\text{Nd}^{3+}$  augmenta. Podem pensar que el creixement observat de  $M_0$  per  $T = T_{c2}$  és degut a algun tipus de reorientació dels spins del  $\text{Ni}^{2+}$ . El mateix raonament podem utilitzar per  $T = T_{c3}$ , on l'anomalia és molt menys evident. En qualsevol cas les mesures macroscòpiques de magnetització no poden portar a terme una completa anàlisi d'aquestes reorientacions. En aquests moments s'estan estudiant els espectres de difracció de neutrons d'alta resolució per tal d'esbrinar s'hi s'observa algun tipus de reorganització dels moments magnètics.

- un pic en  $X_d$  vs T per  $T_{N2} = 11 \text{ K}$ , temperatura per sota de la qual la susceptibilitat decreix (l'evolució de  $X_d$

s'extrapola a zero quan  $T \Rightarrow 0$ ), la qual cosa indica, probablement, l'ordre AF de llarg abast dels ions Nd. En aquest rang de temperatures,  $X_d$  practicamente només té contribucions d'aquests ions. Tanmateix, en creuar  $T_{N2}$ , la component ferromagnètica  $M_0$  continua creixent, tot i que sembla començar a saturar-se. Aquest dos fets indiquen que, malgrat l'ordre cooperatiu dels cations  $Nd^{3+}$ , el intern creat pels  $Ni^{2+}$  continua polaritzat fortament una component del moment del  $Nd^{3+}$  fora del pla. Tot sembla indicar doncs que tenim una certa competició entre la tendència a la polarització paramagnètica dels ions  $Nd^{3+}$ , originada pels ions  $Ni^{2+}$ , i l'ordre antiferromagnètic introduït per la interacció de bescanvi  $J_{Nd-Nd}$ .

L'anàlisi de les mesures termomagnètiques que hem presentat ens permet d'assolir una primera visió global del desenvolupament de les propietats magnètiques del compost estequiomètric  $Nd_2NiO_4$ . Ens resta per caracteritzar:

a) el valor del camp intern que actua sobre els ions  $Nd^{3+}$ , i, per tant, la interacció Nd-Ni, així com la seva direcció.

b) l'origen de la transició induïda per camp.

Les mesures experimentals realitzades, ens indiquen que els cations  $Nd^{3+}$  es polaritzen, si mes no en la direcció de l'eix c, per efecte del camp intern creat per la interacció Nd-Ni. Així a temperatures per sobre de  $T_{N2} = 11$  K, la interacció Nd-Nd serà poc rellevant. Per exemple, per sota de  $T_{c2} (\approx 68$  K) i fins  $T \approx 20$  K (regió en la qual la interacció dominant és la Nd-Ni), podem efectuar una simple avaluació del camp intern de la següent manera: assumim que el camp intern  $H_{int}$  i la component feble associada al  $Ni^{2+}$  ( $= M_{Ni}^0$ ) són constants en aquest rang de temperatures.

Tanmateix, considerem que la susceptibilitat d'alt camp prové, majoritàriament, de les contribucions del Nd ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ :  $X_d(T = 4.2 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ ,  $X_d(T_{c1} = 75 \text{ K}) = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ );  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ :  $X_d(T = 4.2 \text{ K}) = 118 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ ,  $X_d(T_{c1} = 130 \text{ K}) = 50 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ ). Així, poden reescriure l'equació (14)

$$M(T) = M_{\text{Ni}}^0 + X_d(T) \cdot (H_{\text{int}} + H_a) \quad (15)$$

en conseqüència, extrapolant a camp zero, esdevé

$$M_0(T) = M_{\text{Ni}}^0 + X_d(T) \cdot H_{\text{int}} \quad (16)$$

de tal manera que en (16), únicament  $X_d$  té una dependència explícita amb la temperatura. La linealitat entre  $M_0(T)$  i  $X_d(T)$  (Figura II-27 en el rang de temperatures  $20 \text{ K} < T < T_{c2}$ , dóna suport a la hipòtesi d'independència de  $H_{\text{int}}$  i  $M_{\text{Ni}}^0$  amb la temperatura.

Els valors ajustats resulten i)  $M_{\text{Ni}}^0 = -0.36 (7) \mu_B/\text{Ni}$ , la qual cosa implica que la component del moment del Ni fora del pla, forma un angle  $\vartheta = 10^\circ$  amb aquest, i ii)  $H_{\text{int}} = 5.2 (6) \text{ T}$ . Aquests resultats són molt remarcables:

1) d'una banda, el camp intern que actua sobre els àtoms de Nd és enorme en comparació amb l'observat, per exemple, en el  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  ( $H_{\text{int}} = 0.74 \text{ T}$ ) /49/ o en el  $\text{GdCrO}_3$  ( $H_{\text{int}} = 0.55 \text{ T}$ ) /56/, la qual cosa reflecteix que, la interacció de bescanvi terra rara-metall de transició en els òxids de Ni tipus T, és molt més forta que en els superconductors electrònics de Cu tipus T'. Tanmateix, és important assenyalar que el mateix efecte s'observa en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , en el qual un estudi de NQR /57/ demostra que el

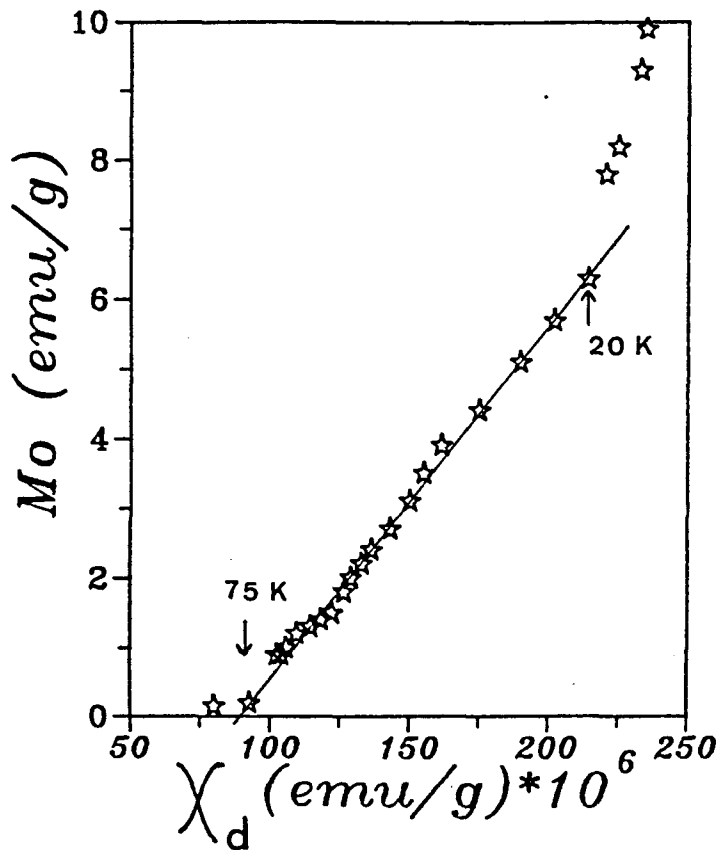


Figura II-27: Magnetització extrapolada a camp zero  $M_0(T)$  en funció de la susceptibilitat diferencial d'alt camp  $\chi_d(T)$ , mostrant la relació lineal  $M_0$  vs  $\chi_d$  en el rang  $20 \text{ K} < T < T_{c2}$ .

camp intern existent en la posició del La ( $H_{\text{int}} \approx 1.9 \text{ T}$ ) és molt més gran que l'observat en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $H_{\text{int}} \approx 0.1 \text{ T}$ ) /58/, alhora que un simple càlcul fa palés que aquest augment relatiu no pot ésser d'origen dipolar. Pel que fa a la direcció d'aquest camp intern respecte als eixos cristal·logràfics, és difícil de donar una resposta amb els resultats de que disposem. D'entrada, en reescriure (14) hem suposat que el camp intern és paral·lel al camp aplicat, de manera que la contribució del Nd a la magnetització depen del camp total  $H_{\text{int}} + H_a$  que actua sobre aquests cations. En general, aquests dos camps no tenen perque ésser paral·lels. Per exemple, en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  el camp intern que actua en les posicions del La, té una component en el pla i una altra fora del pla, pràcticament de la mateixa magnitud. Així, si el camp aplicat i el camp intern no són paral·lels, la dificultat del problema augmenta, puix que mesurem en una direcció (eix definit pel camp aplicat) que no correspon a l'eix de quantització definit en els àtoms de Nd (eix definit per la suma vectorial  $\vec{H}_a + \vec{H}_{\text{int}}$ ), de manera que caldria reescriure l'equació (14) projectant els valors de la magnetització al llarg d'aquest eix de quantització, sobre l'eix de mesura. Aquest interessant problema va més enllà dels objectius marcats en aquest treball. De tota manera, per a la correcta determinació del camp intern, caldria un detallat estudi amb una mostra monocristal·lina.

2) tanmateix, a partir dels valors ajustats de  $H_{\text{int}}$  i  $M_{\text{Ni}}^0$ , podem avaluar, en el marc de camp mig, el valor de la interacció  $J_{\text{Nd-Ni}}$ , considerant que aquesta interacció és isòtropa. Així, reescribim l'equació (15) en termes de  $M_{\text{Ni}}^0$ ,

$$H_{\text{int}}^{\text{C}} = 2 \cdot Z \cdot J_{\text{Nd-Ni}} \cdot M_{\text{Ni}}^0 / N \cdot g^2 \cdot \mu_{\text{B}}^2 \quad (17)$$

, d'on és deriva un valor  $J_{\text{Nd-Ni}} = 0.4 \text{ meV}$ .

3) d'altra banda, el signe de  $M_{\text{Ni}}^0$  indica que les components feble ferromagnètiques del Nd i del Ni es troben antiparal·leles, tot i assenyalant una interacció antiferro entre aquestes components fora del pla. Aquest resultat ens mena a una possible interpretació de l'origen de la transició induïda pel camp que s'observa en les corbes de magnetització a camps intensos:

- la difracció de neutrons /50/ demostra que per sota de  $T_{\text{c1}} = 130 \text{ K}$  existeix ordre ferromagnètic de llarg abast entre les components feble ferromagnètiques, la qual cosa introdueix un mode magnètic adicional  $f_z$ , permès pel nou grup d'espai resultant de la transició de fase ortoròmbica-tetragonal. Aquesta component feble ferromagnètica es suma de les components del  $\text{Nd}^{3+}$  i del  $\text{Ni}^{2+}$ . A  $T = 1.5 \text{ K}$ , el moment ajustat pel  $\text{Nd}^{3+}$  val  $3.2 \mu_{\text{B}}$  i forma un angle de  $19.2^\circ$  amb la base, amb la qual cosa la component feble ferromagnètica associada a aquest catió val  $M_{\text{Nd}}^0 = 1.05 \mu_{\text{B}}/\text{Nd}$ . Malauradament, la component del moment del  $\text{Ni}^{2+}$  fora del pla és força petita, i la difracció de neutrons no és capaç de veure-la.

- la Figura II-24 clarament indica que no aconseguim invertir tots els dominis que formen les components feble ferro fins aplicar un camp superior a 8 T. En aquest sentit, determinem el valor real de  $M_0$  a partir de la corba de magnetització mesurada a  $T = 4.2 \text{ K}$  aplicant  $H_{\text{max}} = 20 \text{ T}$  (Fig II-23(b)), i obtenim  $M_0 = 30.6 \text{ uem/g} = 2.25 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ . En aquest esquema, interpretem la transició induïda per camp, de la següent

manera: per un cert camp crític  $H_{cr} = 5.25$  T, la component del moment del Ni fora del pla, que es disposa antiparal·lela a la component del Nd, pateix una transició metamagnètica i passa a disposar-se paral·lela a aquesta (Figura II-28), amb la qual cosa s'observa un salt en la corba de magnetització. Aquesta transició no es produeix bruscament, sinó d'una forma suau, en tractar-se d'una mostra policristal·lina. Així, si ens situem per sobre d'aquest camp crític ( $H > H_{cr}$ ), podem expressar la magnetització extrapolada  $M_0$  que obtenim

$$M_0 = 2 M_{Nd}^0 + M_{Ni}^0 \quad (18)$$

, de manera que a partir dels valors experimentals que hem obtingut ( $M_0 = 2.25 \mu_B/\text{f.u.}$  a  $T = 4.2$  K,  $M_{Ni}^0 = 0.36$  (7)  $\mu_B/\text{Ni}$  independent de la temperatura), assolim un valor  $M_{Nd}^0 = 0.95$  (.14)  $\mu_B/\text{Nd}$  ( $T = 4.2$  K) per a la component del moment del Nd fora del pla, que és comparable a l'ajustat mitjançant difracció de neutrons ( $1.05 \mu_B/\text{Nd}$  a  $T = 1.5$  K). Atès que la intensitat d'un pic magnètic és proporcional al quadrat del moment del catió que difracta, la intensitat associada a la component fora del pla del moment del  $Ni^{2+}$  és de prop del 3% de la component fora del pla del Nd ( $(M_{Ni}^0/2 \cdot M_{Nd}^0)^2 \approx 0.03$  (2)), i això fa que la primera no sigui determinable mitjançant la difracció de neutrons.

- tanmateix, el camp crític  $H_{cr} = 5.25$  (.25) T al qual es produeix la transició metamagnètica i el camp de bescanvi intern  $H_{int} = 5.2$  (6) T, coincideixen dins l'error experimental: considerem un antiferromagnet uniaxial sotmès a un camp magnètic extern  $H$  paral·lel a l'eix de fàcil magnetització  $\Delta$ ,



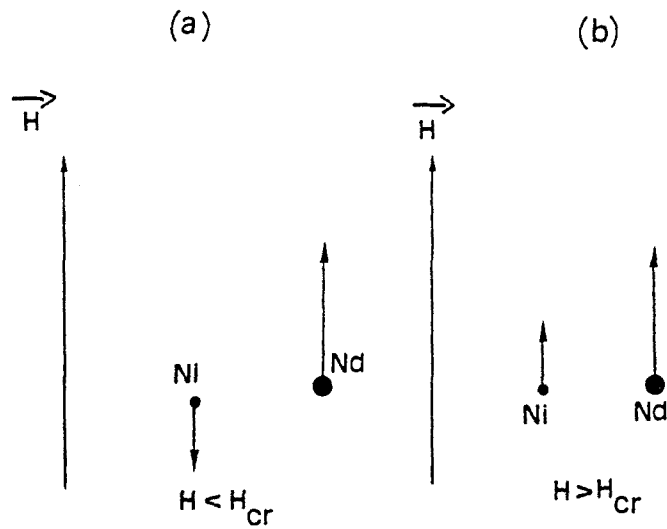


Figura II-28: Esquema de la disposició relativa entre les components feble ferromagnètiques dels cations  $Ni^{2+}$  i  $Nd^{3+}$ : (a) camp aplicat inferior al camp crític, (b) camp aplicat superior al camp crític.

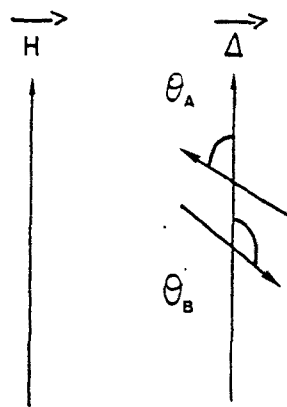


Figura II-29: Disposició relativa de la direcció de fàcil magnetització  $\Delta$  i dels vectors magnetització en un antiferromagnet uniaxial, quan el camp aplicat és paral·lel a l'eix de fàcil magnetització.

de manera que  $\vartheta_A$  i  $\vartheta_B$  són els angles que forma el vector magnetització de cadascuna d'ambdues subxarxes amb l'eix de fàcil magnetització (Fig. II-29) /54/. Quan l'energia associada a l'anisotropia magnetocristalina és més gran que l'energia associada a la interacció de bescanvi entre ambdues subxarxes, la disposició antiferromagnètica ( $\vartheta_A = 0$  i  $\vartheta_B = \pi$ ) només és estable fins que el camp aplicat és inferior al camp de bescanvi ( $H < H_{int}$ ), de manera que quan és superior ( $H > H_{int}$ ), la disposició passa a ésser ferromagnètica ( $\vartheta_A = \vartheta_B = 0$ ) (Fig. II-28).

- en aquest sentit, efectivament, les components dels moments fora del pla dels cations  $Ni^{2+}$  i  $Nd^{3+}$  resten antiparal·leles fins que el camp aplicat coincideix amb el camp intern de bescanvi associat a la interacció Nd-Ni, de manera que, per a camps superiors, aquestes components fora del pla passen a disposar-se paral·leles entre elles.

- si aquesta explicació fos vàlida, el salt en la magnetització que observem en les corbes de magnetització  $\Delta M$ , hauria d'ésser de l'ordre de  $2 \cdot M_{Ni}^0$  ( $\approx 10$  uem/g). Malauradament, el fet que la transició sigui molt ampla i, per damunt de tot, la superposició del terme associat a la inversió dels dominis (el qual s'extén fins a uns 8 T, mentre que el camp crític es troba al voltant de 5 T), no ens permet de definir correctament el salt en la magnetització associat a la transició induïda pel camp.

- els angles que formen les components fora del pla ( $Nd_2NiO_4$ :  $\vartheta_{Ni} = 10^\circ$ ,  $\vartheta = 19.2^\circ$ ) són molt més importants que en el  $La_2NiO_4$  ( $\vartheta = 0.10^\circ$ ) i en el  $La_2CuO_4$  ( $\vartheta = 0.17^\circ$ ), amb la qual cosa ja no es tracta de components feble ferromagnètiques, sinó de moments magnètics que es disposen en certes direccions respecte als

eixos cristal·logràfics.

Finalment, per  $T < T_{N2}$ , s'estableix l'ordre AF de llarg abast dels cations  $Nd^{3+}$ . En creuar la transició,  $M_0$  no pateix cap canvi bruscat, ans tendeix d'una forma suau vers la saturació. Podem pensar que, si el camp intern no és gaire diferent de l'existent en la fase paramagnètica del terra rara ( $T > T_{N2}$ ), el comportament de  $M_0$  es troba bàsicament governat per l'evolució de la component al llarg de l'eix c de la magnetització del Nd, la qual es veu fortament polaritzada per aquest camp de bescanvi. En aquest sentit, tenim un comportament cooperatiu que es desenvolupa sota un fort camp magnètic, amb la qual cosa no observem cap canvi bruscat en l'evolució de  $M_0$ . Tanmateix, per sota d'aquesta temperatura d'ordre,  $X_d$  decreix fortament i s'extrapola a zero quan  $T \rightarrow 0$ . Aquest resultat sembla, fins a cert punt, anòmal. En principi, hauriem d'esperar que  $X_d$  fora del tipus

$$X_d \approx X_F^{\parallel} + X_{AF}^{\perp} \quad (19)$$

on  $X_F^{\parallel}$  és la susceptibilitat associada a les components del moment dels ions Ni i Nd al llarg de l'eix c (equivalent a la d'un ferromagnet disposat en la direcció del camp), i  $X_{AF}^{\perp}$  és la susceptibilitat associada a les components dels moments en el pla (equivalent a la d'un antiferromagnet disposat en la direcció perpendicular al camp) (Fig. II-30). Així, la primera hauria de tendir a zero en baixar la temperatura, i la segona hauria d'ésser relativament independent d'aquesta. Podem pensar que per sobre de  $T = 4.2$  K (límit de les nostres mesures), el terme  $X_F^{\parallel}$  és el dominant, de manera que, potser, per a temperatures més baixes la

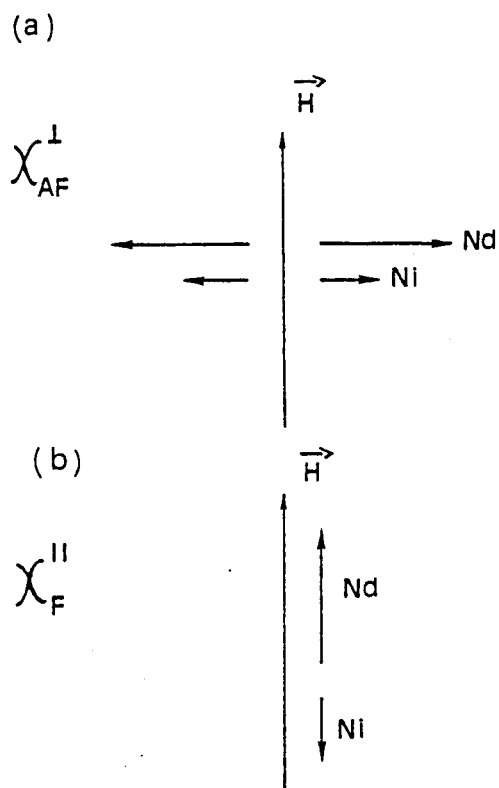


Figura II-30: Disposició relativa de l'eix definit pel camp magnètic i dels moments del  $Ni^{2+}$  i del  $Nd^{3+}$ : (a) moments magnètics en el pla, (b) moments magnètics al llarg de l'eix c.

susceptibilitat diferencial s'extrapolarà vers un valor independent de la temperatura, resultat del domini del terme  $X_{AF}$ .

En resum, cal assenyalar que existeixen marcades diferències en les interaccions terra rara-metall de transició entre els òxids de Ni tipus T i els superconductors electrònics de Cu tipus T'. D'entrada, en aquests segons, la component feble ferromagnètica sembla disposar-se, en alguns casos, dins el pla ab i no al llarg de l'eix c, com succeeix en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  i en els sistemes tipus  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$ , alhora que l'origen d'aquesta component en els sistemes tetragonals T' no resta clar. Sense cap mena de dubte la interacció terra rara-metall de transició és molt més intensa, probablement degut a un augment de la interacció de superbescanvi, atès que la geometria Re-O-Ni és més favorable en l'estructura T que en la T'. En aquest sentit, aquests òxids de Ni són molt interessants a l'hora de clarificar els problemes derivats de les interaccions entre ambdues subxarxes magnètiques.

CAPITOL III: FORATS EN ELS OXIDS TIPUS  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$



CAPITOL III: FORATS EN ELS OXIDS TIPUS  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$

1. INTRODUCCIO

En dopar les fases pures  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$  (Re = La, Nd) amb l'element divalent  $\text{Sr}^{2+}$ , introduïm en els plans  $\text{NiO}_2$  de les famílies resultants tipus  $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) una quantitat de forats p

$$p = x - 2\delta \quad (1)$$

Anàlogament al que succeeix en els òxids de Cu isoestructurals tipus  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ , les propietats físiques d'aquests òxids de Ni són extremadament sensibles al paràmetre de no-estequiometria de la quantitat d'oxigen  $\delta$ , atès que en modificar-lo, es modifica la quantitat de portadors presents en l'estructura.

Per tal de caracteritzar els efectes derivats tant del dopatge amb  $\text{Sr}^{2+}$ , com de la no-estequiometria de l'oxigen, disposem de dues sèries de mostres que classifiquem en funció del tractament tèrmic seguit un cop han estat sintetitzades: i) mostres que han estat tractades a  $1000^\circ\text{C}$  a l'aire (mostres oxidades) i ii) mostres que han estat sotmeses a un procés de reducció sota atmosfera d'hidrogen (mostres reduïdes). Representem aquestes dues famílies amb les fórmules  $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  i  $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ , respectivament.

Pel que fa a les mostres oxidades, l'anàlisi química demostra l'existència d'una certa quantitat de forats p (equivalenment, de centres  $(\text{NiO})^+$ , que, en principi, suposem de



parentatge  $\text{Ni}^{3+}$ ), de tal manera que la família  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  presenta excés d'oxigen ( $\delta > 0$ ) per  $x < 0.5$  i vacants d'oxigen ( $\delta < 0$ ) per sobre d'aquest valor. Per a la família  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , l'anàlisi química està en curs, però és raonable pensar que la tendència serà similar a la del sistema de La. L'aparició de vacants en augmentar el contingut de Sr s'observa tanmateix en els òxids de Cu isoestructurals /59/, fins i tot per a valors inferiors del dopatge ( $x \approx 0.15$ ). En la figura III-1(a) i III-1(b) representem, respectivament, la quantitat de forats p i el paràmetre  $\delta$ , en funció del dopatge per a les mostres oxidades de La /60/.

Pel que fa a les mostres reduïdes, la quantitat de cations  $\text{Ni}^{3+}$  és nul·la, amb la qual cosa aquests sistemes són molt deficients en oxigen ( $\delta < 0$ ,  $|\delta| = x/2$ ). Aquesta diferència essencial entre mostres oxidades i reduïdes provoca que la fenomenologia observada sigui totalment divergent: les mostres reduïdes presenten una progressiva distorsió de l'estructura cristal·lina en dopar. Per exemple, la família  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$  es manté ortoròmbica fins a  $x \approx 0.1$ , esdevenint monoclínic per a valors superiors del dopatge, com a resultat de la disposició de les vacants d'oxigen al llarg de l'eix b del pla /61/. Encara més, la difracció de neutrons demostra que, en aquesta regió,  $|\delta| > x/2$ , la qual cosa indica l'existència d'una certa quantitat de cations  $\text{Ni}^{1+}$ , els quals no són detectats mitjançant l'anàlisi química. Alhora, la temperatura de transició antiferromagnètica no es modifica sensiblement per sota de  $x \approx 0.2$  ( $T_N \approx 320$  K), ni tampoc ho fa la temperatura de transició estructural ortoròmbica-tetragonal per sota de  $x \approx 0.1$  ( $T_{02} \approx 75$  K) /62/.

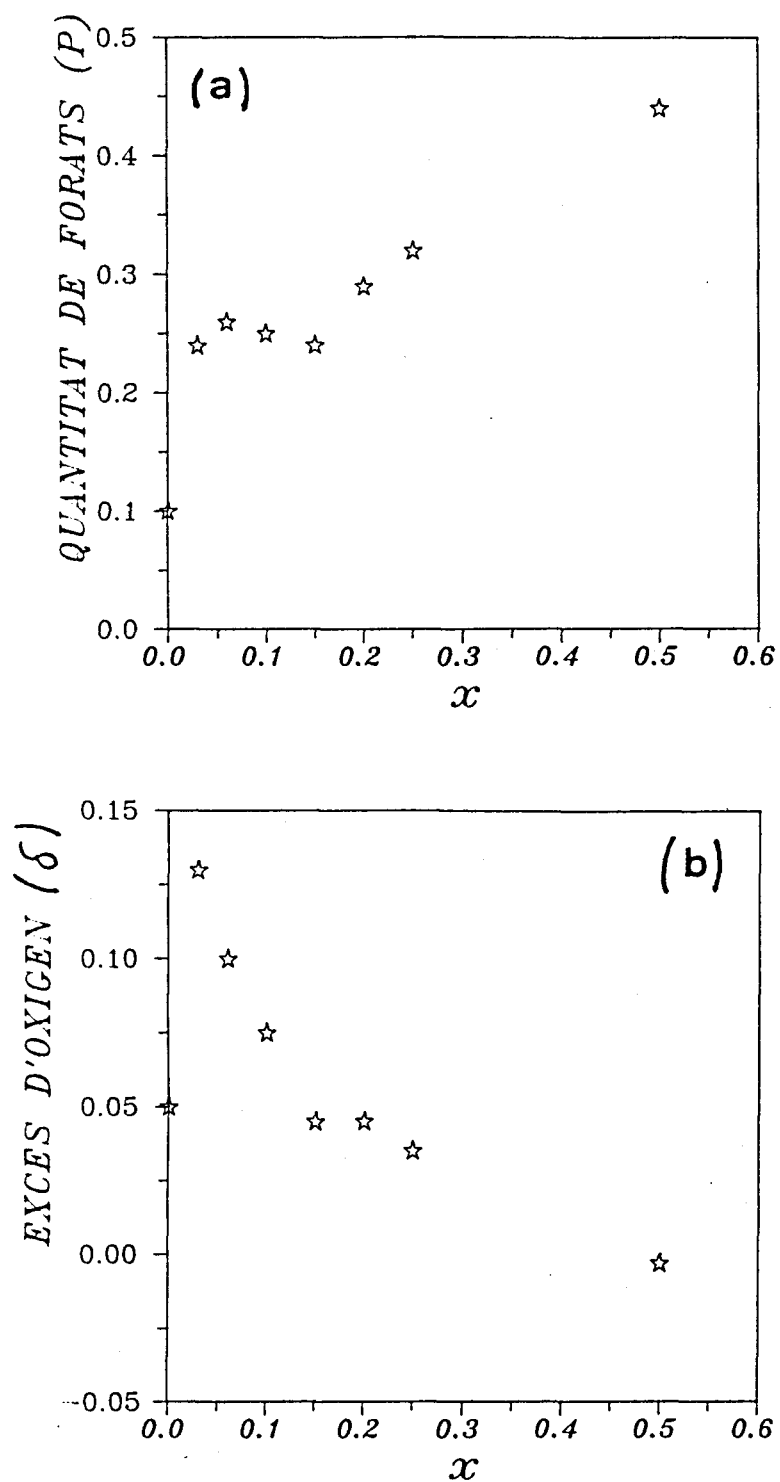
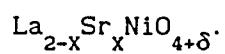


Figura III-1: (a) Quantitat de portadors  $p$  en funció del dopatge i (b) paràmetre  $\delta$  de no-estequiometria de l'oxigen, pel sistema



En aquest treball ens centrarem en l'estudi de les propietats magnètiques de les mostres oxidades, atès que la presència de portadors fa molt atractiu la seva comparació amb els òxids de Cu isoestructurals. Abans d'entrar en la discussió dels nostres resultats experimentals, fem un petit resum de les propietats més rellevants d'aquests sistemes.

**Estructura cristal·logràfica:** Pel que fa a l'estructura cristal·logràfica, la sèrie  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  és tetragonal (grup d'espai  $I4/mmm$ ) /63/ i la sèrie  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  és, inicialment, ortoròmbica per  $x = 0$ , tendint progressivament a una estructura tetragonal, la qual cosa es produeix al voltant de  $x \approx 0.15$  /64/. Per a la primera, l'excés d'oxigen s'introdueix prop de l'oxigen apical de l'octaèdre (oxigen intersticial), tal com havia estat descrit per Jorgensen et al. /65/ per a la fase pura  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , i la quantitat màxima d'aquest excés ( $\delta \approx 0.15$ ) es troba d'acord amb el valor obtingut per aquests autors ( $0.13 < \delta < 0.18$ ). Per a la segona sèrie, l'excés d'oxigen és, tanmateix, intersticial /81/. L'anió  $\text{O}^{2-}$  escull aquesta posició intersticial per tal de minimitzar la interacció coulombiana amb el bloc tipus perovskita  $(\text{LaNiO}_3)^-$  i la capa  $(\text{LaO})^+$ , i de fet aquesta és la posició que ocupen els  $\text{O}^{2-}$  en l'estructura  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4\text{-T}'$ .

Tanmateix, l'estudi de la mostra pura, parcialment reduïda, (la reducció parcial s'aconsegueix sota corrent de nitrogen)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\delta > 0$ , petit) confirma l'existència de dues fases, tal com ha estat observat en el  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  /66/: una fase pràcticament estequiomètrica ( $\delta \approx 0$ ), que conserva una estructura antiferromagnètica (en ambdues mostres pures), i ii) una fase rica

en oxigen ( $\delta > 0$ ), causant de l'aparició de la superconductivitat en el  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . En el primer, ambdues fases semblen coexistir sense barrejar-se en la regió  $0.02 < \delta < 0.13$  /67/, mentre que en el segon la coexistència es dona per  $\delta < 0.08$  (Fig. III-2).

Cal esmentar que, mentre que en el  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  l'excés d'oxigen s'incorpora a l'estructura mitjançant la síntesi sota alta pressió d'oxigen, atès que la solubilitat d'aquest excés és molt baixa (valors típics  $\delta < 0.05$  per a pressions d'oxigen per sota de 3kbar, de tal manera que es necessiten pressions molt més elevades per tal de sintetitzar mostres monofàsiques superconductores tipus  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ), contràriament la fase  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  exhibeix una molt més alta solubilitat: mostres amb  $\delta \approx 0.2$  poden sintetitzar-se amb pressions d'oxigen d'1 atmosfera, la qual cosa facilita l'estudi de la disposició dels defectes en l'estructura.

Finalment, ens agradaria d'assenyalar que la natura dels forats introduïts ja sigui mitjançant excés d'oxigen o dopatge amb Sr, es troba, encara, en discussió. Fins el moment han estat proposades tres possibilitats: i) excés d'oxigen en forma de peròxid /68/, ii) oxigen intersticial /65/ i iii) vacants de La /69/. Així com la primera opció no té un suport experimental clar, la segona i la tercera semblen dependre del mètode de preparació de la mostra. La nostra experiència ens diu que si partim inicialment de la relació La:Ni 2:1, les mostres obtingudes presenten excés d'oxigen. Independentment del mecanisme real, la notació  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  assumeix que és l'excés d'oxigen el causant de la introducció de forats en l'estructura.

**Estructura i propietats magnètiques:** Pel que fa a

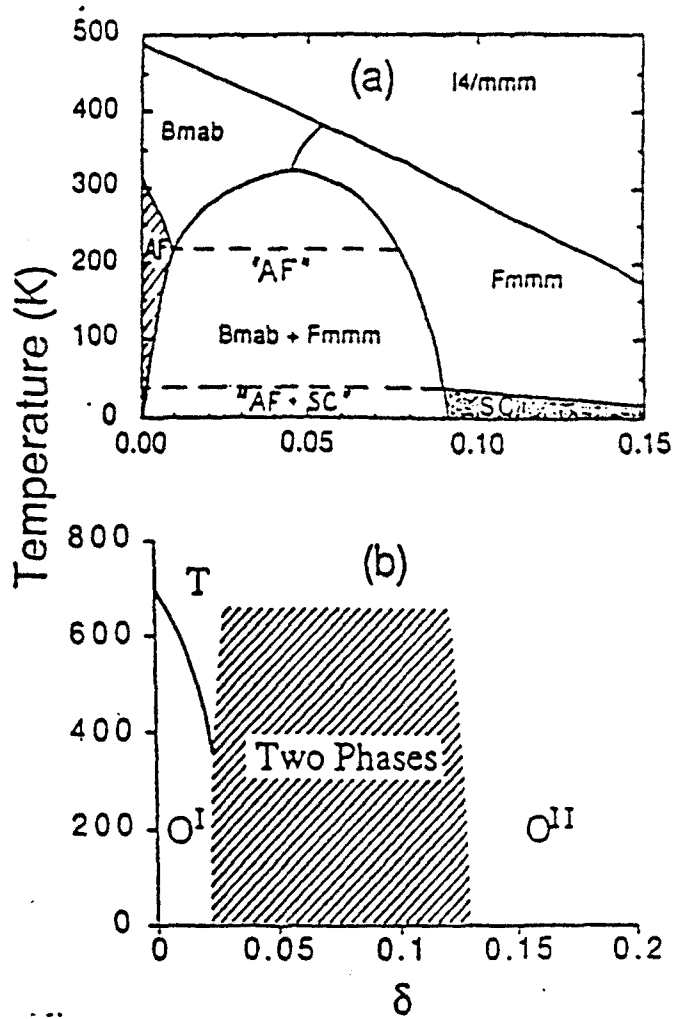


Figura III-2: Diagrama de fases aproximat. (a)  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , (b)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $O^I$  i  $O^{II}$  fases ortoròmbiques Bmab i Fmmm, respectivament. T fase tetragonal  $I4/mmm$ )

l'estructura magnètica, cap de les mostres oxidades estudiades  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  i  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{4+\delta}$  presenta ordre de llarg abast. Cada cop sembla més evident que el mecanisme causant del col.lapse de l'ordre antiferromagnètic de llarg abast és el mateix en els òxids de Ni que en els de Cu isoestructurals:

a) d'una banda, l'excés d'oxigen existent en les fases pures  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  i  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  provoca un ràpid decreixement de la temperatura de transició  $T_N$  i de la velocitat de propagació de les ones de spin en el pla (és a dir, de la interacció de bescanvi antiferromagnètica en el pla). Tanmateix, s'observen en ambdues fases pures, fortes correlacions magnètiques bidimensionals per damunt de la temperatura de transició, molt més importants en el  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , conseqüència que la distància Cu-O en el pla és més petita que la distància Ni-O.

b) d'altra banda, la introducció de forats dopant amb l'element divalent  $\text{Sr}^{2+}$ , té el mateix efecte sobre la temperatura de transició i la interacció dins el pla. Tanmateix, la longitud de correlació antiferromagnètica decreix dràsticament, de tal manera que les mesures experimentals d'aquesta magnitud realitzades mitjançant difusió inelàstica de neutrons /36,37/, i de NQR /70/, demostren clarament que, en el  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ , la longitud de correlació instantània spin-spin correspon a la distància promig entre dos forats  $a/\sqrt{x}$ , on  $a$  és el paràmetre de malla (Figura III-3). Així, les correlacions magnètiques sobreviuen (encare que amb una longitud reduïda) fins i tot quan introduïm forats en els plans  $\text{CuO}_2$ , i s'extenen fins que un forat les trenca.

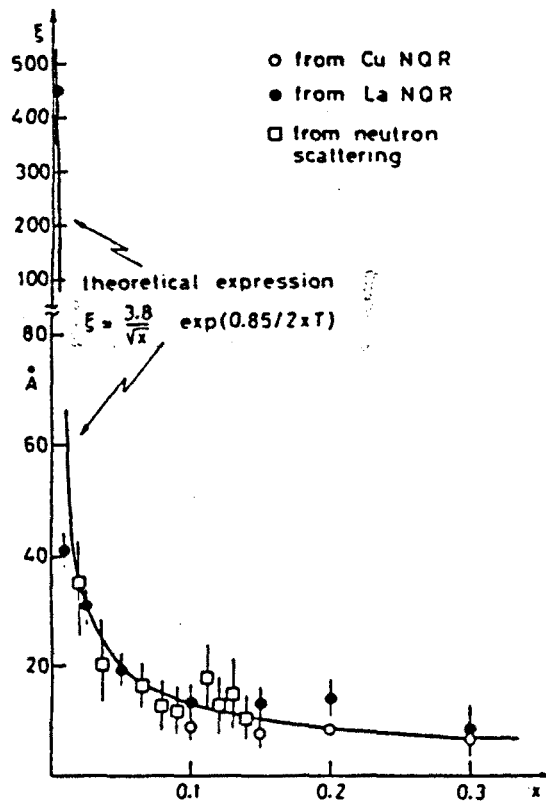


Figura III-3: Longitud de correlació instantània spin-spin en funció del dopatge en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ .

Propietats de transport i estructura electrònica: La diferència més important, sens dubte, entre els òxids de Ni i els de Cu isoestructurals superconductors, és la no observació de la superconductivitat en els primers. Malgrat que darrerament un grup de la Universitat de Purdue /22/ ha plantejat l'existència d'un petit percentatge de fase superconductora en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ , la qual cosa ha estat confirmada per Nanjundaswamy et al. /22/, aquest fet sembla no haver estat comprovat, almenys fins ara, per d'altres grups. Tanmateix, cal assenyalar que, així com el  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  esdevé metàl·lic per  $x \approx 0.05$ , el  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  no ho és fins a dopatges molt superiors (de prop de  $x \approx 1.0$  per a les nostres mostres oxidades a l'aire).

Pel que fa a la superconductivitat en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , sembla finalment acceptat de manera generalitzada que es tracta d'un fenomen associat al comportament dels portadors en els plans  $\text{CuO}_2$ : l'estructura cristal·logràfica del  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  pot descriure's com un conjunt de capes alternades positives  $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$  i negatives  $(\text{CuO}_2)^{2-}$ . Aquesta disposició provoca l'existència d'un camp elèctric entre capes (paral·lel a l'eix c), que redueix la diferència relativa d'energies entre aquestes. Tanmateix, l'octaèdre  $\text{CuO}_6$  presenta una forta distorsió axial (els quatre enllaços Cu-O en el pla són més curts que els dos enllaços fora del pla), de manera que els plans  $\text{CuO}_2$  són sotmesos a una certa compressió i les capes  $(\text{LaO})_2$  a una certa tensió. Aquesta marcada distorsió és resultat de l'efecte Jahn-Teller: quan l'estat fonamental orbital d'un catió és degenerat en una coordinació d'alta simetria, aquest estat és inestable respecte a les distorsions cristal·logràfiques. Així, el catió  $\text{Cu}^{2+}$  és molt susceptible de patir aquesta distorsió: en un camp cristal·lí



cúbic, la degeneració associada a la configuració  $d^9$  es trenca donant lloc, d'una banda, a un nivell 3-degenerat tipus  $e_g$  totalment ocupat i, d'altra banda, a un nivell 2-degenerat tipus  $t_{2g}$ , parcialment desocupat (3 electrons per quatre llocs), i, per tant, força degenerat. Aquesta degeneració es redueix en distorsionar-se axialment l'octaèdre, comprimint-se la base i allargant-se l'alçada, esdevenint el nivell  $d_{z^2}$  totalment ocupat i disposant-se, el forat, en el nivell  $d_{x^2-y^2}$ .

En aquest marc estructural, podem induir l'aparició de portadors en el pla, de dues maneres:

a) en oxidar la fase pura, el camp elèctric que existeix entre capes estabilitza l'anió  $O^{2-}$  en posicions intersticials prop de l'oxigen apical de l'octaèdre  $CuO_6$ , la qual cosa indica que una certa quantitat d'electrons ha saltat del pla  $CuO_2$ , restant aquest carregat amb una quantitat de portadors  $p = 2\delta$ . Al mateix temps, aquest oxigen intersticial fa expandir la capa  $La_2O_{2+\delta}$ , induint la compressió de la distància Cu-O en el pla, la qual cosa afavoreix, encare més, la covalència. En aquest sentit la fase aïllant antiferromagnètica  $La_2CuO_{4+\delta}$  esdevé superconductora amb un excés d'oxigen  $\delta \approx 0.08$ , la qual cosa necessita pressions d'oxigen per damunt dels 20 Kbar.

b) en substituir cations trivalents  $La^{3+}$  per cations divalents  $Sr^{2+}$ , la conservació de la neutralitat elèctrica local imposa que un cert nombre d'electrons salti del pla. Paral·lelament, en reduir la càrrega, l'atracció coulombiana decreix i l'eix c es relaxa, causant, en el mateix sentit que abans, la reducció de la distància Cu-O en el pla, amb el conseqüent augment de la covalència. Per a dopatges al voltant de x

$\approx 0.05$ , la conductivitat elèctrica és metàl·lica i per  $x \approx 0.15$  la temperatura de transició superconductora és màxima ( $T_c \approx 40$  K) (Figura III-4).

D'altra banda, independentment de si aquests portadors induïts en el pla són capaços o no de donar lloc a l'estat superconductor, la pregunta bàsica és: quina és la seva natura?. Malgrat que, a priori, podem pensar que el mecanisme evident és la reducció dels cations  $\text{Cu}^{2+}$  en el procés  $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow \text{Cu}^{3+}$ , mesures d'absorció de Raig-x han demostrat que el mecanisme real és la reducció dels anions  $\text{O}^{2-}$  en el procés  $\text{O}^{2-} \Rightarrow \text{O}^{1-}$ , és a dir, els forats en els plans  $\text{CuO}_2$  són de caire  $\text{O}(2p)$ , i la hipòtesi general és que aquest forat es troba en un orbital tipus  $p_\sigma$ . Aquest fet és troba totalment acceptat en el cas del sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  /46/, i darreres mesures d'absorció en els sistemes  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  i  $\text{Re}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Re = La, Nd, Pr) /47,71/, recolzen el mateix esquema en els òxids de Ni. En aquest sentit, aquests òxids isoestructurals de Cu i Ni són bons exemples dels anomenats aïllants de transferència de càrrega /72/.

Aquest resultat és de vital importància, ja que pot explicar el comportament de certes magnituds físiques: si el forat és de caire  $\text{O}(2p)$ , l'spin associat interacciona molt fortament amb el spin del  $\text{Cu}^{2+}$  veí, atès que existeix un solapament directe de les funcions d'ona respectives. Tanmateix, aquesta interacció és antiferromagnètica  $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)-\text{O}^{1-}(\downarrow)$  i més gran que la pròpia interacció antiferromagnètica de superbescanvi entre cations  $\text{Cu}^{2+}(\uparrow)-\text{O}^{1-}(\downarrow)-\text{Cu}^{2+}(\uparrow)$ , amb la qual cosa els cations  $\text{Cu}^{2+}$  tendiran a disposar-se paral·lels entre ells, frustrant l'estructura antiferromagnètica original. Tanmateix, si els forats són mòbils

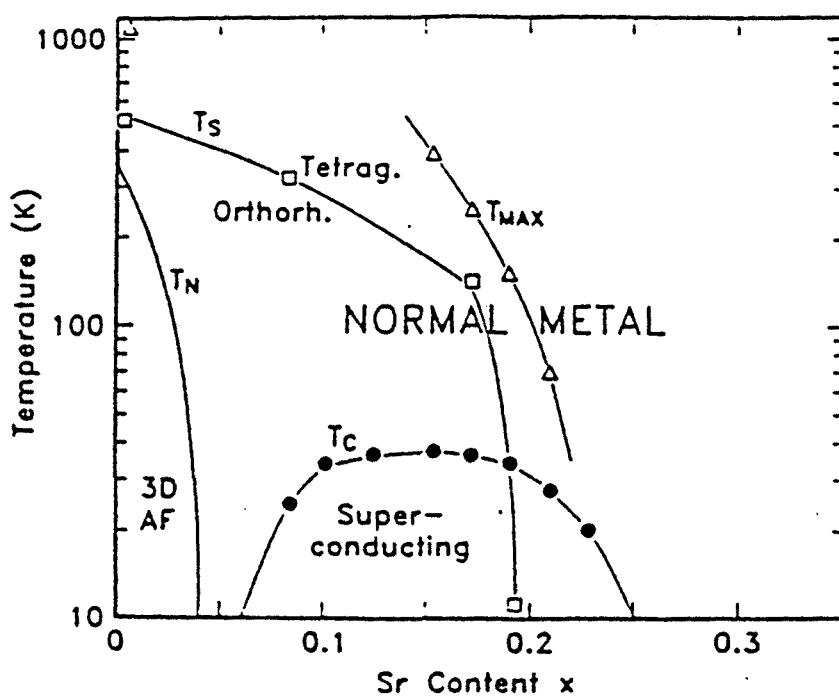


Figura III-4: Diagrama de fases del sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : variació amb el dopatge de la temperatura de Néel 3D ( $T_N$ ), la temperatura de transició superconductora ( $T_C$ ), la temperatura de transició estructural tetragonal-ortorròmbica ( $T_S$ ), i de la temperatura  $T_{\max}$  a la que apareix un màxim en la dependència de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura /80/.

aquesta disrupció local de l'ordre antiferromagnètic s'extén, de tal manera que, tan sols, amb el 2% de forats (Fig. III-4), la temperatura  $T_N$  decreix a zero. Alhora, les correlacions magnètiques bidimensionals decauen bruscament, així com les interaccions dins el pla. Altrament, la interacció O-O és important, i la banda O(2p) resultant presenta una amplada entre 3-4 eV.

Pel que fa a les propietats de transport dels òxids de Ni, ens referirem a les mostres per a les quals, posteriorment, exposarem els nostres resultats experimentals sobre les propietats magnètiques. Cap de les mostres estudiades ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 1.0$ ;  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0.6$ ) presenta comportament superconductor. Per a la família La-Sr-Ni la conductivitat augmenta amb el dopatge (Figura III-5), de tal manera que la darrera mostra amb  $x = 1.0$  presenta conductivitat metàl·lica. Odier et al. /73/ troben que aquest sistema esdevé metàl·lic per  $x \approx 0.8$ . Per a la família Nd-Sr-Ni, les mostres són semiconductores fins  $x = 0.6$ . En ambdós sistemes la resistivitat demostra clarament un comportament d'activació tèrmica a alta temperatura ( $T > T^*$ , on  $T^*$  es troba en qualsevol cas per sota de 200 K), canviant vers un règim que pot descriure's en un model de 'variable range hopping' (VRH) en 3D per  $T < T^*$  /72/, malgrat cal esmentar que, en aquest segon rang de temperatures, d'altres models teòrics (VRH 2D, Model d'Abeles) s'ajusten, tanmateix, a les dades experimentals. Així, podem escriure la conductivitat

$$\sigma(T) \approx \exp - (T_0/T)^n$$

$$\begin{aligned} n &= 1; & T > T^* \\ n &= 1/4; & T < T^* \end{aligned} \quad (2)$$

Aquests resultats experimentals poden interpretar-se en el següent marc: el dopatge amb Sr forma estats localitzats dins el gap. Per a dopages baixos, els portadors resten localitzats, donant lloc, a baixa temperatura, a un règim de tipus VRH. En augmentar la concentració de portadors, tendim a suprimir la localització i, conseqüentment, la conductivitat augmenta. A alta temperatura, el comportament és d'activació tèrmica.

El coeficient Seebeck demostra unes característiques que també poden entendre's en aquest marc: en la regió d'alta temperatura, el comportament és de tipus activat, característic d'un semiconductor ( $S \approx E/KT + A$ ) (Fig. III-6), de tal manera que les energies d'activació deduïdes de la mesura de la resistivitat i del coeficient Seebeck són similars ( $\approx 50$  meV) i lleugerament decreixents amb el dopatge. En aquesta regió els valors de  $S$  tendeixen a saturar-se vers un valor constant que depèn del contingut de Sr. Si utilitzem l'expressió proposada per Chaykin et al /74/,  $S = (2e/K_B) \ln(1-c/c)$ , podem deduir el valor de la relació ( $c$ ) entre la concentració de forats i el nombre de posicions assolibles per aquests. Aquest valor, experimentalment deduït, està en acord amb la concentració de forats deduïda mitjançant anàlisi química, la qual cosa dóna suport adicional a la descripció de les dades experimentals en termes d'una conductivitat tipus p en una banda estreta. A baixa temperatura, experimentalment observem que el coeficient Seebeck canvia el seu pendent i comença a decreixer, la qual cosa resulta de l'increment de  $c$  en localitzar-se els forats prop de les impureses  $Sr^{2+}$  (el nombre de posicions assolibles decreix). Finalment, en el sistema  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , la

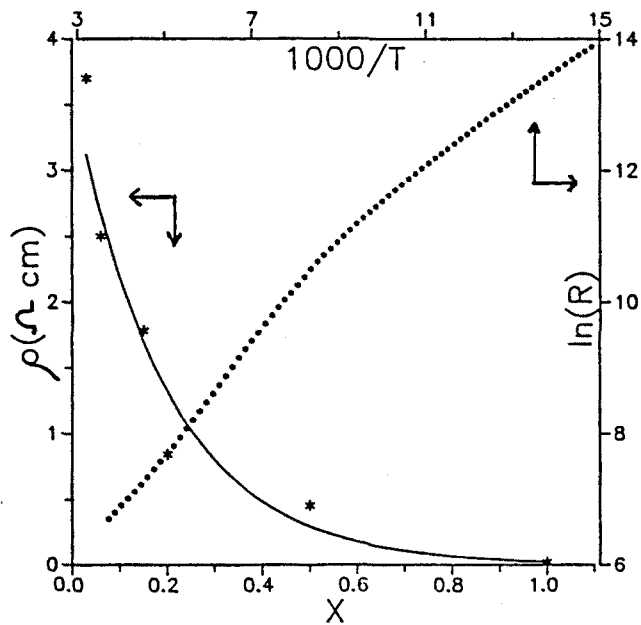


Figura III-5: (a) Resistivitat a  $T = 300$  k, en funció del dopatge i (b)  $\ln(R)$  vs  $1000/T$  ( $x = 0.15$ ), per a la sèrie  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  /71/.

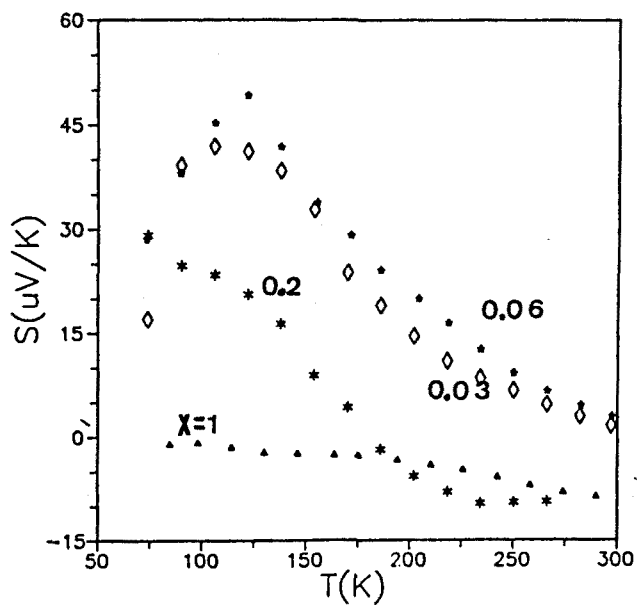


Figura III-6: Coeficient Seebeck en funció de la temperatura per a la sèrie  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  /71/.

mostra amb  $x = 1.0$  presenta una conductivitat típicament metàl·lica i el signe negatiu del Seebeck, així com la dependència lineal d'aquest coeficient amb la temperatura, indica el caire electrònic dels portadors, en contrast amb les mostres feblement dopades, on els forats eren els portadors de càrrega dominants.

## 2. RESULTATS EXPERIMENTALS. DISCUSSIO

En les Figures III-7 representem la susceptibilitat magnètica de baix camp i la inversa d'aquesta, en funció de la temperatura, per a la sèrie  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ). En la Figura III-8 recullim les mateixes magnituds per a la sèrie  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ).

En tots els valors experimentals ha estat corregida la contribució a la susceptibilitat associada al diamagnetisme dels ions, utilitzant:  $-16 \cdot 10^{-6}$  emu/mol per  $\text{O}^{2-}$ ,  $-11 \cdot 10^{-6}$  emu/mol per  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $-20 \cdot 10^{-6}$  emu/mol per  $\text{Ln}^{3+}$  i  $-15 \cdot 10^{-6}$  emu/mol per  $\text{Sr}^{2+}$  /75/.

D'aquests resultats experimentals, cal esmentar:

1) la susceptibilitat de la sèrie de Nd és molt més gran que la de la sèrie de La, a conseqüència de les contribucions dels cations paramagnètics  $\text{Nd}^{3+}$  (els cations  $\text{La}^{3+}$  són diamagnètics). En la Figura III-9 representem la susceptibilitat de les fases pures oxidades  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  i  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . La diferència relativa s'accentua en baixar la temperatura, la qual cosa és resultat de l'increment de la susceptibilitat associat a les contribucions provinents de l'efecte del camp cristal·lí local que actua sobre l'estat fonamental dels cations  $\text{Nd}^{3+}$  /48/.

2) pel que fa a l'estructura magnètica, cap de les mostres estudiades presenta ordre AF a llarg abast. Atès que la

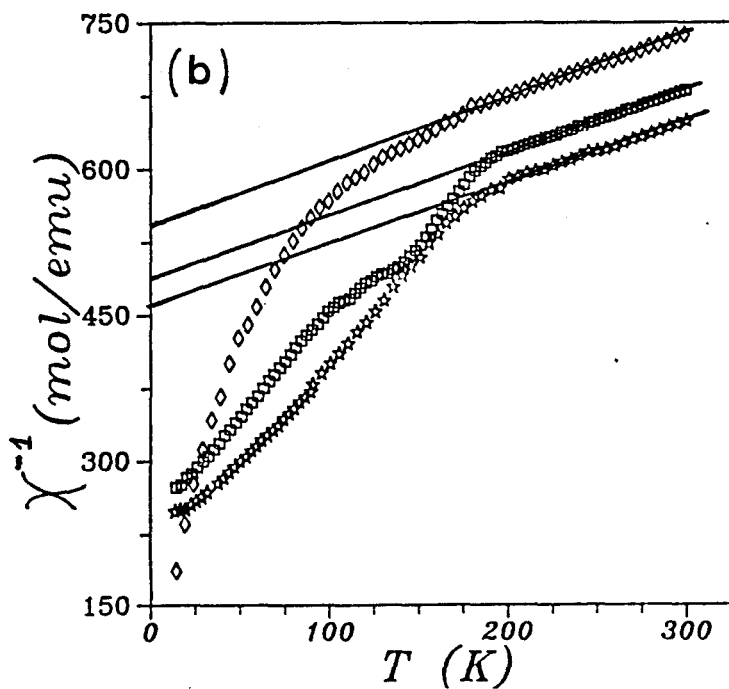
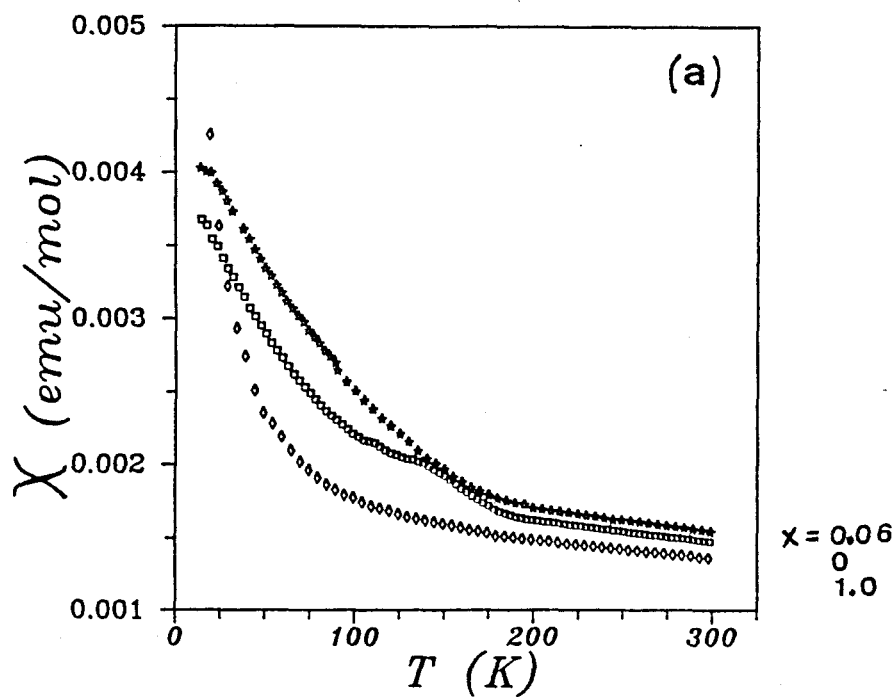


Figura III-7: (a) Susceptibilitat magnètica de baix camp, i (b) inversa de la susceptibilitat, per a la família  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , en funció de la temperatura ( $14 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ), mesurada mitjançant una balança de Faraday amb  $H_{\text{ext}} = 1.56 \text{ kOe}$ .



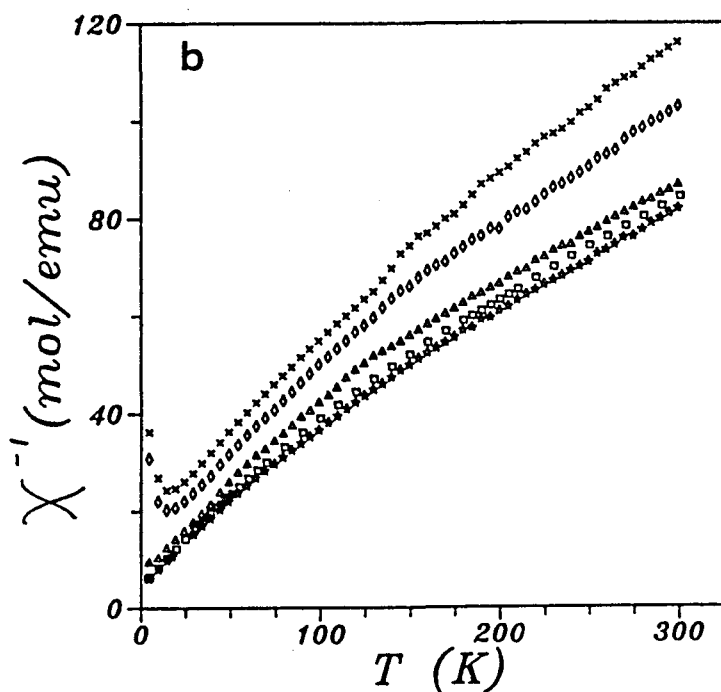
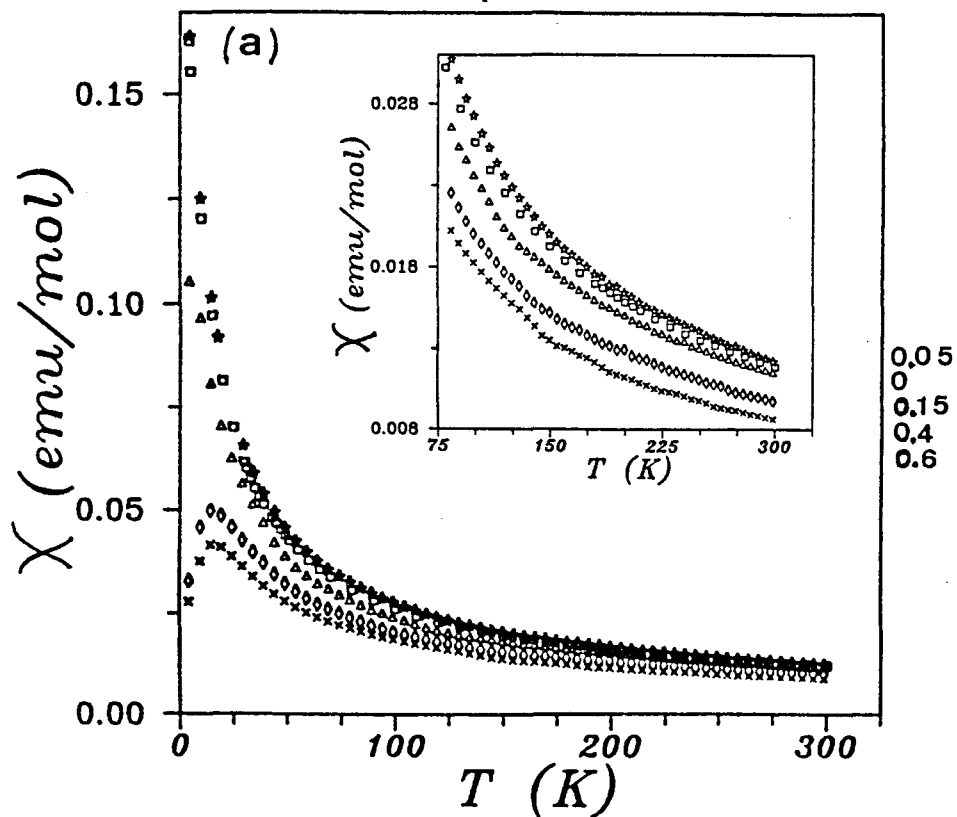


Figura III-8: (a) Susceptibilitat magnètica de baix camp, (b) inversa de la susceptibilitat, per a la família  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , en funció de la temperatura ( $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ), mesurada mitjançant, un magnetròmetre SQUID ( $H_{\text{ext}} = 1.56 \text{ kOe}$ ) per  $x = 0$ , i un susceptòmetre AC ( $H = 10 \text{ Oe}$ ,  $\nu = 111 \text{ s}^{-1}$ ) per a la resta de mostres. En aquest cas representem la part real del senyal.

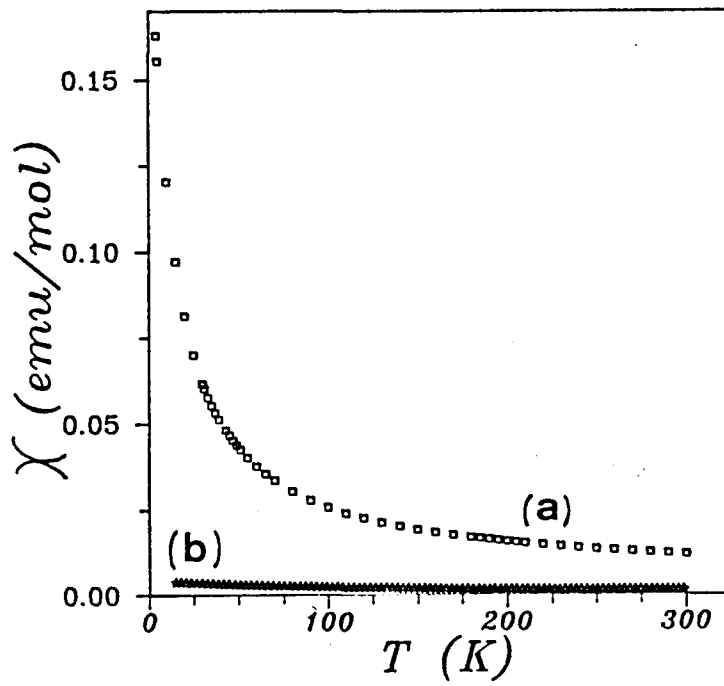


Figura III-9: Susceptibilitat magnètica per a les mostres pures oxidades: (a)  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  i (b)  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

concentració mínima de forats presents en l'estructura val  $p = 0.1$ , en el sistema de La, concloem que aquesta és la cota superior per a la fase antiferromagnètica. Tanmateix, en cap de les corbes es fa palesa l'existència de la transició de fase estructural de baixa temperatura. Aquests dos resultats concorden amb els resultats de difracció de neutrons /51/.

3) l'aparició d'una marcada anomalia en la susceptibilitat de la fase pura oxidada  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , que desapareix per  $x \geq 0.06$ , i podria evidenciar una segregació de fases comparable a l'observada en el  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  /66/. Jorgensen et al. /65/ i Rodríguez-Carvajal et al. /63/ demostren que en el compost  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , coexisteixen, sense barrejar-se, dues fases (Fig. III-2: i) una fase pràcticament estequiomètrica ( $\delta \approx 0$ ), que conserva l'estructura antiferromagnètica, de manera que el valor de la temperatura d'ordre  $T_N$  depèn del valor de  $\delta$ , i ii) una fase rica en oxigen per a la qual l'ordre antiferromagnètic de llarg abast ha desaparegut. Dabrowski et al. /67/ proposen que la coexistència es dona en l'interval  $0.02 < \delta < 0.18$ . En aquest sentit, atès que per a la nostra mostra  $\delta = 0.05$ , el pic molt ample observat en la susceptibilitat a  $T_N = 130$  K podria posar de manifest la temperatura d'ordre antiferromagnètic de la fase pràcticament estequiomètrica. Així, per  $T < T_N$ , la susceptibilitat continuaria creixent degut a les contribucions de la fase rica en oxigen.

Totes les mostres segueixen un comportament tipus Curie-Weiss ( $X = C/T - \theta$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \cdot \sqrt{C}$ ) per sobre d'una certa temperatura  $T^*$ . En la regió on  $T < T^*$ , la susceptibilitat és clarament més gran que el terme associat al comportament tipus Curie-Weiss. Per a la sèrie de La, la constant de Curie

experimentalment ajustada ens informa, directament, del moment efectiu  $\mu_{eff}$  dels cations  $Ni^{2+}$  en la regió paramagnètica ( $T > T^*$ ). Per a la sèrie de Nd, suposem que en aquesta regió els cations  $Nd^{3+}$  tenen una contribució tipus  $X = C_{Nd}/T-\vartheta$ , similar a l'observada en el  $Nd_2CuO_4$  /48/, de tal manera que podem escriure la constant de Curie experimentalment ajustada  $C_{exp}$

$$C_{exp} = (2 - x) \cdot C_{Nd} + C_{Ni} \quad (3)$$

on imposem que la constant de Curie del  $Nd^{3+}$ ,  $C_{Nd} = 1.64 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ , és la corresponent a l'estat fonamental d'aquest catió ( $^4I_{9/2}$ ,  $g = 8/11$ ,  $\mu_{eff} = g_J(J^2 + J)^{1/2} = 3.62 \mu_B$ ). En Taula III-1(a) i III-1(b) recullim els valors ajustats per al moment efectiu dels àtoms de Ni, la temperatura extrapolada  $\vartheta$ , i la temperatura  $T^*$  a partir de la qual la susceptibilitat segueix una llei de Curie-Weiss, de les sèries de La i Nd, respectivament.

Aquests resultats experimentals són molt remarcables:

1) d'una banda, el moment que experimentalment ajustem pels àtoms de Ni, és, pràcticament, invariant amb el dopatge, no solament per a cadascuna d'ambdues sèries, sinó tanmateix si comparem els valors obtinguts per a la sèrie de La amb els de la sèrie de Nd, i val de l'ordre de  $3.5-3.6 \mu_B/Ni^{2+}$ . Aquest moment és lleugerament superior al que correspon a l'spí  $S = 1$  ( $\mu_{eff} \approx 2.83 \mu_B$ ) i es troba molt per sota de l'associat al moment angulat total  $J = L + S$  ( $\mu_{eff} = 5.59 \mu_B$ ) associat a l'estat fonamental del  $Ni^{2+}$  ( $^3F_4$ ). Aquest fet indica que per  $T > T^*$ , els àtoms de Ni resten paramagnètics, de tal manera que, no están sensiblement afectats pel dopatge i, mantenen l'estat de valència

TAULA III-1(a)

x	$\mu_{\text{eff}}(\text{Ni}) (\mu_{\text{B}})$	$\vartheta$ (K)	$T^*$ (K)
0	3.6 (1)	-790 (40)	200
0.06	3.6 (1)	-780 (40)	200
1.0	3.6 (1)	-860 (40)	175

TAULA II-1I(b)

x	$\mu_{\text{eff}}(\text{Ni}) (\mu_{\text{B}})$	$\vartheta$ (K)	$T^*$ (K)
0	3.6 (1)	-115 (10)	230
0.05	3.5 (1)	-90 (10)	200
0.15	3.8 (1)	-130 (20)	175
0.4	3.3 (1)	-115 (20)	135
0.6	3.3 (1)	-125 (20)	140

TAULA III-1: Moment efectiu dels àtoms de Ni, temperatura extrapolada i temperatura per sobre de la qual es compleix la Llei de Curie-Weiss, en funció del dopatge, per a la sèrie (a)

La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>, i (b) Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4+δ</sub>.

2+. Cal esmentar, que la presència de cations  $\text{Ni}^{3+}$  ( $\text{Ni}^{3+}$ : alt spin  $S = 3/2$ ; baix spin  $S = 1/2$ ) provocaria una considerable variació del moment efectiu, la qual no observem experimentalment.

2) d'altra banda, les temperatures extrapolades  $\vartheta$  són sempre negatives, la qual cosa indica que les correlacions instantànies spin-spin entre els cations  $\text{Ni}^{2+}$  són antiferromagnètiques. La poca dependència dels valors de  $\vartheta$  amb el dopatge és conseqüència que el valor absolut de la susceptibilitat i el pendent de la llei de Curie pràcticament no varien en dopar. Utilitzant la teoria de camp molecular /54,55/, el valor de  $\vartheta$  és una mesura directa de la integral de bescanvi antiferromagnètic  $J$  entre cations  $\text{Ni}^{2+}$ . Aquest model preveu una relació

$$\vartheta = Z \cdot J \cdot \mu_{\text{eff}}^2 / 12 \cdot K_B \quad (4)$$

on  $J$  és la integral de bescanvi i  $Z$  és el nombre de primers veïns. En aquesta expressió (4) considerem solament les interaccions d'un spin donat amb els quatre spins primers veïns que es disposen antiferromagnèticament en el pla, i és directament aplicable per a la sèrie de La, atès que únicament la subxarxa de  $\text{Ni}^{2+}$  té moment magnètic. Així, per a la mostra  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  derivem un valor  $J = 0.016$  (1) eV, molt proper al valor  $J \approx 0.01$  eV obtingut per Aeppli et al. /39/ per una mostra pura oxidada amb  $\delta = 0.05$  (casualment el mateix excès d'oxigen que existeix en la nostra mostra), a partir de la determinació de la velocitat de propagació de les ones de spin en el pla. El fet que les temperatures extrapolades per a la sèrie de Nd ( $\approx -100$  K) siguin molt més petites que per a la sèrie

de La ( $\approx - 800$  K), no indica la mateixa reducció associada de la integral de bescanvi, puix que, en aquest cas, l'expressió (4) no és directament aplicable. D'una banda, en aquest cas hi ha dues subxarxes magnètiques (una expressió generalitzada de (4) pot trobar-se en /76/), a la vegada que cal tenir presents els efectes del camp cristal·lí actuant sobre el  $\text{Nd}^{3+}$ . En un estudi d'aquest problema per una mostra de  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , on el  $\text{Cu}^{2+}$  es troba ordenat antiferromagnèticament per sobre de temperatura ambient i no participa en la susceptibilitat, Seaman et al. /48/ troben una temperatura extrapolada  $\vartheta \approx - 80$  K, força concordant amb el que ací s'observa per a la sèrie  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ .

En resum, concloem que, en ambdós sistemes, els moments magnètics dels  $\text{Ni}^{2+}$  no es veuen sensiblement modificats en dopar. Així, l'observació d'un moment efectiu constant i el fet que l'efecte Seebeck indiqui que els portadors són de caràcter p, ens fa pensar que els forats que es formen en el pla són, bàsicament, (tot i tenint present la forta hibridació de les bandes p i d), de caràcter O(2p), amb la qual cosa en dopar no creem cations  $\text{Ni}^{3+}$ , ans  $\text{O}^{1-}$ , tal com ha estat observat mitjançant XAS en els òxids  $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  /47/. Tanmateix, mesures de XAS realitzades en el llindar K del Ni en els sistemes  $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  (Re = La, Nd, Pr) /71/, no demostren cap diferència en dopar, la qual cosa suggereix el mateix caràcter O (2p) dels forats. La contribució d'aquests forats a la susceptibilitat, en un sistema fortament correlacionat, és, encara, un tema en discussió.

L'anàlisi de les mesures de transport, realitzades per aquestes mateixes mostres, així com l'estudi de l'evolució de la longitud de correlació AF amb la temperatura en el sistema

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ens proporciona una idea d'allò succeeix en la regió paramagnètica ( $T > T^*$ ), i dels motius pels quals la susceptibilitat magnètica creix, en els òxids de Ni, per sobre del valor associat al terme tipus Curie-Weiss quan  $T < T^*$ :

1) quan  $T > T^*$ , tant la conductivitat elèctrica com el coeficient Seebeck demostren un caràcter d'activació tèrmica, la qual cosa indica que existeix un nombre de portadors constant, els quals es mouen en assolir l'energia suficient. Així, els portadors són mòbils en aquesta regió i existeix una energia d'activació determinada (al voltant de 50 meV). A baixa temperatura ( $T < T^*$ ), la conductivitat esdevé de tipus 'variable range hopping' i el coeficient Seebeck decreix, la qual cosa indica clarament que els portadors deixen d'ésser mòbils i es localitzen prop de les impureses  $\text{Sr}^{2+}$ .

2) Experimentalment, mesures de difusió inelàstica de neutrons /36,37/ i de NQR /70/ demostren que en el sistema  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  la longitud de correlació decreix rapidament amb el dopatge (Fig. III-3, de manera que es manté pràcticament constant quan  $p > 0.1$ , alhora que augmenta en baixar la temperatura (Fig. III-4 i Fig. II-6). En aquest sistema, l'energia d'activació és molt petita (de l'ordre de 3 meV), de forma que no existeix una temperatura de localització dels portadors, ans tots els portadors són mòbils. Aquests fets semblen suggerir que els forats són molt més eficaços a l'hora de col·lapsar l'ordre AF de llarg abast, quan són mòbils, que quan es troben localitzats, ja que aquesta mobilitat extén, a tota la xarxa, la disrupció local de l'estructura AF, i la longitud de correlació es redueix dràsticament. El fet que la longitud de correlació esdevingui igual



a la distància promig entre portadors reafirma aquesta interpretació.

Per tant, 1) i 2) ens porten a concloure que en els sistemes  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  i  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{4+\delta}$ , en la regió  $T > T^*$ , els portadors són mòbils, i el seu nombre és suficientment elevat com per a que la longitud de correlació sigui molt petita. En conseqüència els cations  $\text{Ni}^{2+}$  es comporten com a cations paramagnètics. Per  $T < T^*$ , els forats es localitzen i són menys eficaços a l'hora de trencar la correlació AF  $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ , de manera que l'augment d'aquesta correlació ens mena a una reducció del moment efectiu, amb la qual cosa la susceptibilitat creix per sobre del terme associat al comportament tipus Curie-Weiss, tal com experimentalment observem (Figura III-7 i III-8). Hauríem d'esperar que per a una quantitat de portadors inferior a la mínima que tenim en el nostre sistema, ens allunyéssim d'aquest comportament paramagnètic.

Pel que fa a la dependència de  $T^*$  amb el dopatge, per a la sèrie de La, aquesta temperatura és pràcticament constant, la qual cosa indica que, com que el nombre de portadors és gran ( $p > 0.1$ ), la funció de correlació  $i$ , per tant, la temperatura a la qual es produeix la localització, no varia gaire amb el dopatge. Per a la sèrie de Nd apreciem un decreixement de  $T^*$  amb la temperatura, però aquesta dependència no depèn tan sols de la introducció de portadors en els plans, ans de com varien els efectes del camp cristal·lí dels ions  $\text{Nd}^{3+}$  en dopar. En aquest sentit, podem dir que cal investigar més acuradament la dependència de  $T^*$  amb la concentració de portadors.

Pel que fa al valor absolut de la susceptibilitat, en el

sistema de La, les diferències relatives en funció del dopatge es troben dins l'error experimental ( $\approx 10^{-4}$  emu/mol). A  $T = 300$  K,  $X = 1.5$  (1) per  $x = 0$ ,  $X = 1.6$  (1) per  $x = 0.06$  i  $X = 1.4$  (1) per  $x = 1.0$  (totes en  $10^{-3}$  emu/mol. Atès que la susceptibilitat del  $\text{Ni}^{2+}$  no ha de variar ja que aquest catió no es veu afectat pel dopatge, l'únic terme que varia en dopar és l'associat als portadors existents en la banda  $O(2p)$ , el qual contribuirà a la susceptibilitat mitjançant, probablement, un terme tipus susceptibilitat de Pauli. Els nostres resultats demostren que aquesta contribució és de l'ordre de  $X \approx 10^{-4}$  emu/mol, el nostre límit de sensibilitat. Per tal de deduir la contribució dels portadors mòbils tipus  $O(2p)$ , caldria fer mesures de susceptibilitat molt més precises.

Per a la sèrie de Nd, en la Figura III- 10 representem la susceptibilitat a  $T = 300$  K en funció del dopatge. Com podem observar, la tendència general es vers el decreixement de la susceptibilitat en dopar. El fet que la mostra amb  $x = 0$  ha estat mesurada amb un magnetòmetre tipus SQUID ( $H = 1$  kOe) i la resta amb un susceptòmetre AC ( $H = 10$  Oe), ens fa pensar que aquest és el motiu pel qual la mostra  $x = 0$  es desvia del comportament general. El decreixement és lineal amb el dopatge, la qual cosa suggereix que la variació de la susceptibilitat és conseqüència de la substitució de cations paramagnètics  $\text{Nd}^{3+}$  per diamagnètics  $\text{Sr}^{2+}$ . Qualsevol variació de la susceptibilitat deguda a la modificació de la concentració de forats es trobaria inclosa en aquesta altra variació, molt més important.

Finalment, ens agradaria assenyalar:

1) les mesures de transport en els òxids de Ni que hem discutit apunten vers un model on, a alta temperatura, el

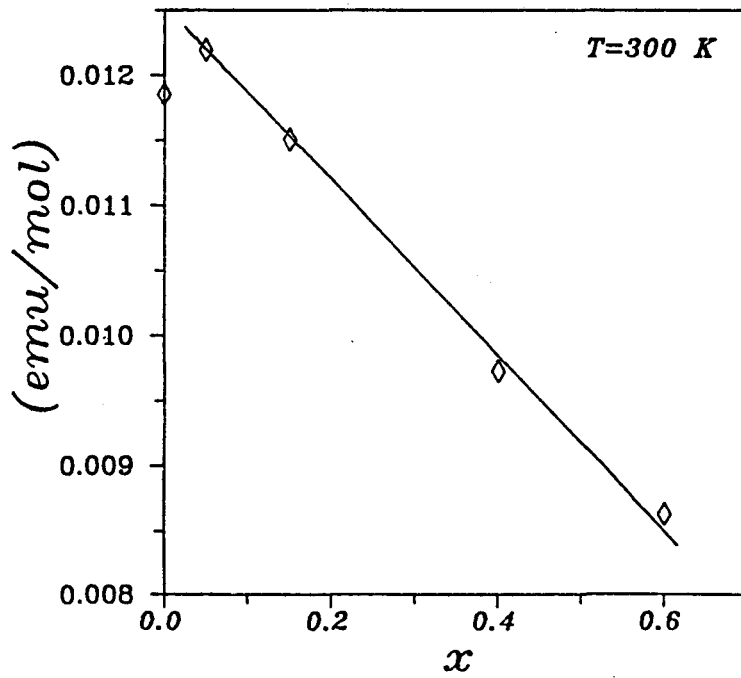


Figura III-10: Susceptibilitat magnètica a  $T = 300$  K, en funció del dopatge, per a la sèrie  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ .

nombre de portadors és constant i aquests portadors són mòbils en funció de l'energia que els donem. En aquest marc, la mobilitat presenta un caràcter tèrmicament activat.

2) Si assumim que els portadors són de caràcter O(2p) podem descriure aquests òxids de Ni i Cu isoestructurals en el marc d'un sistema de moments antiferromagnèticament acoblats, els quals no són sensiblement modificats en dopar, tal com han demostrat mesures de rotació d'espín muònic en el  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [78], i les nostres mesures de magnetització en els sistemes  $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (Re = La, Nd).

3) Pel que fa a les propietats magnètiques, la divergència més rellevant entre els òxids de Ni i els de Cu isoestructurals sembla provinent de la diferent magnitud de les correlacions magnètiques bidimensionals:

a) en els primers, malgrat no existeix un estudi complet de la dependència amb la temperatura de la longitud de correlació AF spin-spin, en el capítol anterior hem vist que probablement l'abast d'aquestes correlacions és molt menor ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ :  $l(T_N)/a \approx 135$ ;  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ :  $l(T_N)/a \approx 7$ ), degut fonamentalment a la reducció de la interacció de bescanvi AF en el pla ( $\text{LaCuO}$ :  $J = 0.16$  eV;  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ :  $J(\text{Ni}) \approx 0.02$  eV), de tal manera que podem arribar a observar la regió on els spins són independents ( $T > T^*$ ), mentre que en els òxids de Cu caldria assolir temperatures molt més elevades. La permanència d'aquest estat de spins correlacionats és precisament l'explicació que es dona al caràcter silenciós dels espectres d'EPR dels òxids superconductors a la fase normal. El nostre treball suggereix que, pels òxids de Ni, hauríem d'observar, per  $T > T^*$ , l'espectre associat al  $\text{Ni}^{2+}$ .

Per sota d'aquesta temperatura  $T^*$ , l'evolució de la susceptibilitat magnètica sembla indicar que les correlacions antiferromagnètiques comencen a créixer d'una forma important. Fora extremadament interessant comprovar aquesta suggerència mitjançant la difusió de neutrons o NQR.

b) en els segons, les contribucions més importants a la susceptibilitat se'n deriven de les correlacions antiferromagnètiques. Així, les característiques més importants d'un sistema bidimensional antiferromagnètic amb forta correlació són i) l'absència d'ordre a llarg abast, ii) la feble dependència de la susceptibilitat amb la temperatura i iii) l'existència d'un màxim en la susceptibilitat. Tanmateix, en la regió on  $T < J$ , la susceptibilitat és inversament proporcional a la interacció de bescanvi antiferromagnètic ( $X \propto 1/J$ ). Torrance et al. /79,80/ proposen que l'estudi de l'evolució de la susceptibilitat  $X(T)$  en funció del dopatge (Fig III-11) pot ajudar-nos a dir quelcom respecte del veritable mecanisme de la superconductivitat d'alta temperatura i de la seva relació amb el magnetisme. En la Figura III-12 representem la susceptibilitat ( $T = 100$  K) i la conductivitat ( $T = 300$  K) en funció del dopatge. La conductivitat, així com els paràmetres de malla i la transició tetragonal-ortoròmbica, presenten una variació monòtona i no s'observa cap anomalia en creuar el dopatge en el qual la temperatura de transició superconductora es fa zero ( $x \approx 0.25$  /80/. Fig. III-4). No obstant, la susceptibilitat creix gradualment fins  $x \approx 0.25$ , assoleix el seu màxim en aquest valor i, aleshores, decreix. Alhora, per aquest dopatge, desapareix el màxim en la susceptibilitat. Torrance et al. /79,80/ interpreten que fins  $x \approx$

0.25, les interaccions spin-spin decreixen (de tal manera que la contribució tipus Curie-Weiss esdevé cada cop més important), i per sobre d'aquest valor sembla aparèixer un reforçament progressiu de les interaccions; la susceptibilitat depèn menys de la temperatura, allunyant-se de la característica Curie-Weiss (assumint que per a aquest grau de dopatge encara podem parlar de moments localitzats). D'altra banda, cal assenyalar que, per a dopatges alts, les corbes  $X(T)$  presenten una aparença molt semblant a les dels òxids de Ni isoestructurals (Figura III-7, III-8).

Per acabar, creiem important remarcar que, per tal de caracteritzar l'evolució de la temperatura de Néel amb el dopatge i completar el diagrama de fases d'aquests òxids de Ni, caldria obtenir materials en els quals la concentració de portadors fora inferior al 10%. Tanmateix, mesures realitzades per a mostres monocristal·lines ens ajudarien a comprobar les suggerències que hem realitzar en el present estudi.

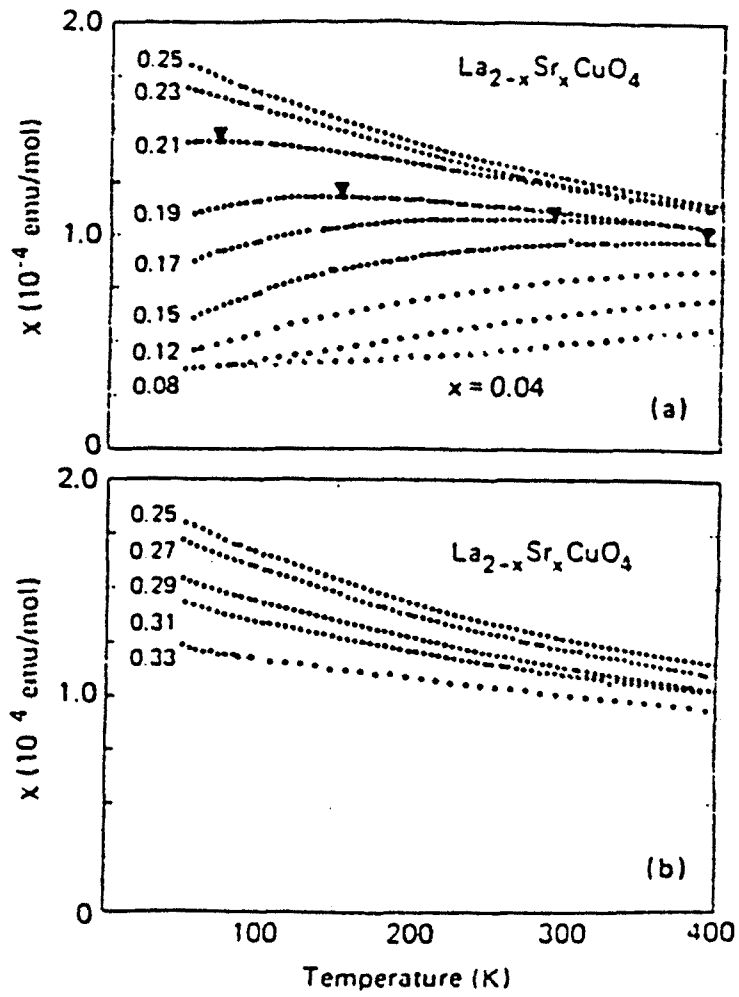
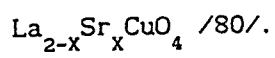


Figura II-11: Corbes  $X(T)$  en funció del dopatge, per a la sèrie



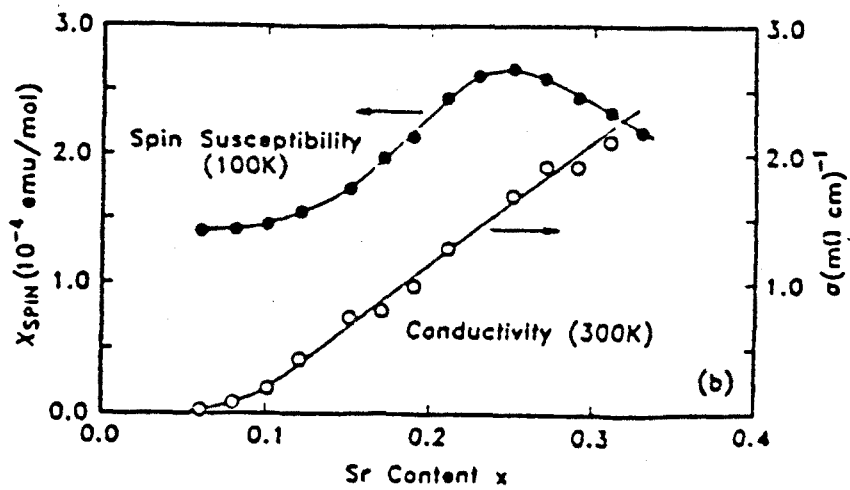


Figura II-12: Susceptibilitat mesurada a  $T = 100\text{ K}$ , i conductivitat mesurada a  $T = 300\text{ K}$ , en funció del dopatge, per a la sèrie  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  /80/.





**REFERENCES**



REFERENCES

- /1/ G.B. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B64, 189 (1986).  
M.K. Wu, J. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao,  
Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908  
(1987).  
L.F. Mattheiss, E.M. Gyorgy, D.W. Johnson Jr, Phys. Rev. B 37,  
3745 (1988).
- /2/ 'Mechanisms og High Temperature Superconductivity'. H.  
Kaminura, A. Oshiyama Eds. Springer Verlag (1989).
- /3/ V. J. Emery (preprint)
- /4/ A.A Abrikosov and L.P. Gorkov, Soviet Phys. JEPT 12, 1243  
(1961)
- /5/ R. de Burn Ouboter, 'Superconductivity: Discoveries During the  
Early Years of Low Temperature Superconductivity at Leiden  
1908-1914'. IEEE Trans. on Mag. MAG-23, 335 (1987).
- /6/ 'Superconductivity in Ternary Compounds-II'. M.P. Maple and  
O. Fisher Eds. Springer-Verlag, New York (1982).
- /7/ R.J. Birgeneau, Am. J. of Phys. (to be published).
- /8/ M. Cyrot, World Scientific 1990
- /9/ 'Early and Recent Aspect of Superconductivity'. J.G. Bednorz  
and K.A. Müller Eds. Springer Verlag (1990).
- /10/ M. B. Maple, MSR Bulletin (January 1989).
- /11/ W.E. Pickett, Rev. Mod. Phys. 61, 433 (1989).
- /12/ G.A. Sawatzky, Inter. J. Mod. Phys. 1, 779 (1988)
- /13/ S.W. Cheong, J.D. Thompson and S. Fisk, Physica C 158, 109  
(1989).
- /14/ M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, T.R. Thurston, P.J. Picone, H.P.  
Jenssen, D.R. Gabbe, M. Sato, K. Fukuda, S. Shamoto, Y. Endoh,

- K. Yamada and G. Shirane, Phys. Rev. B38, 6636 (1988).
- /15/ R.J. Birgeneau, M.A. Kastner and A. Aharony, Z. Phys. B71, 57 (1988).
- /16/ R.J. Birgeneau et al.; Phys. Rev. B38, 6614 (1988).
- /17/ Y. Tokura, H. Tahaki and S. Uchida, Natura 337, 335 (1989)
- /18/ Y. Endoth et al., Phys. Rev. B40, 4585 (1989).
- /19/ S. Skanthakumar, H. Zhang, T.W. Clinton, W.H.Li, J.W. Lynn, Z. Fisk and S.W. Cheong, Physica C 160, 124 (1989).
- /20/ S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Market, E.A. Early, T. Bjornholm, C.L. Seaman and M.B. Maple, Physica C 160, 217 (1989).
- /21/ S.B. Osserof, D. Rao, F. Wright, D.C. Vier, S. Shultz, J.D. Thompson, Z. Fisk, S.W. Cheong, M.F. Hundley and M. Tovar, Phys. Rev. B41 , 1934 (1990).
- /22/ Z. Karol, J. Spalek and J.M. Honig, J. Solid State Chem. 79, 288 (1989).
- Z. Karol, J. Spalek and J.M. Honig, Solid State Commun. 71, 283 (1989).
- J. Saplek, Z. Karol and J.M. Honig, Solid State Commun. 71, 511 (1988).
- K.S. Nanjundaswamy, A. Lewicki, Z. Karol, P. Gopalan, P. Metcalf, J.M. Honig, C.N. Rao and J. Spalek, Physica C 166, 361 (1990).
- /23/ Y. Dalichaouch, B.W. Lee, C.L. Seaman, J.T. Market and M.P. Maple, Phys. Rev. Lett. 64, 599 (1990)
- /24/ P. Ganguly and C.N.R. Rao, Mat. Res. Bull. 8, 405 (1973)
- J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 8, 423 (1973)
- P. Ganguly, S. Kollai, C.N.R. and S. Kerm, Mag. Letters 1, 107 (1980).

- J.B. Goodenough and S. Ramasesha, *Mat. Res. Bull.* **17**, 383 (1982).
- K.K Singh, P. Ganguly and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **52**, 254 (1984).
- J. Fontcuberta, G. Longworth and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **B30**, 6320, (1984).
- H.P. Tavares, *Mat. Res. Bull.* **20**, 979 (1985)
- D.J. Buttrey, J.M. Honig, and C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.* **64**, 287 (1986).
- /25/ M. Vallet, P. Rodríguez, X. Obradors, A. Isalgué, J. Rodríguez and M. Pernet, *J. de Physique* **46**, C6-335 (1985).
- J. González-Calvet, M.J. Sayagues and M. Vallet, *Solid State Ionics* **32-33**, 721 (1989).
- /26/ J. Rodríguez-Carvajal, J.L. Martínez, J. Pannetier and R. Saez-Puche, *Phys. Rev.* **B38**, 7148 (1988).
- R. Saez-Puche, F. Fernández and J. Rodríguez-Carvajal, *J. Less Comm. Metals* **149**, 357 (1989).
- /27/ J.D. Axe, D.E. Cox, K. Mohanty, H. Moudden, A.R. Moodenbaugh, Y. Xu and T.R. Thurston, *IBM J. Res. Dev.* **33**, 382 (1989).
- J.D. Axe, H. Moudden, D. Holhwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh and Y. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2571 (1989).
- /28/ G.H. Lander, P.J. Brown, J.M. Honig and Z. Spalek, *Phys. Rev.* **B40**, (1989) .
- /29/ E.F. Bertaut, *Acta Cryst.* **A24**, 217 (1968).
- /30/ T. Thio, T.R. Thurston, N.W. Preyer, P.J. Picone, M.A. Kastner, H.P. Jenssen, D.R. Gabbe, C.Y. Chen, R.J. Birgeneau, A. Aharony, *Phys. Rev.* **B38**, 905 (1988).
- /31/ I. Dzyaloshinsky, *J. Appl. Chem Sol.* **4**, 241 (1958)

- T. Moriya, Phys. Rev. 120, 91 (1960).
- /32/ J. Skalyo Jr., G. Shirane, R.J. Birgeneau and H.J. Guggenheim,  
Phys. Rev. Lett. 23, 1394 (1969).
- /33/ R.J. Birgeneau, J. Skalyo Jr., M.A. Kastner, Y. Hidaka, M.  
Oda, M. Suzuki and T. Murakari, Phys. Rev. Lett. 59, 1613  
(1987).
- /34/ S. Chakravarty, B.I. Halperin and D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett.  
60, 1057 (1988); Phys. Rev. B39, 2344 (1989).
- /35/ R.J. Birgeneau, Phys. Rev. B41, 2514 (1990).
- /36/ K. Yamada et al., Phys. Rev. B40, 4559 (1989).
- /37/ Y. Endoh et al., Phys. Rev. B37, 7443 (1988).
- /38/ G. Aeppli, S.M. Hayden, H. A. Mook, Z. Fisk, S.W. Cheong, D.  
Rytz, J.P. Remika, G.P. Espinosa and A.S. Cooper, Phys. Rev.  
Lett. 62, 2052 (1989).
- /39/ G. Aeppli and D.J. Buttrey, Phys. Rev. Lett. 61, 203 (1988).
- /40/ S.W. Cheong, J.D. Thompson and S. Fisk, Phys. Rev. B39, 4395  
(1989).
- /41/ C.J. Peters, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, H. Yoshizara, Y.  
Endoh, J. Trancada, G. Shirane, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki  
and T. Murakami, Phys. Rev. B37, 9761 (1988).
- /42/ P. W. Selwood, 'Magnetochemistry', 2<sup>nd</sup> Ed. (Interscience, New  
York, 1956).
- /43/ M. Pincus, Phys. Rev. Lett. 5, 13 (1960).
- /44/ M. Sayer and P. Odier, J. Solid State Chem. 67, 26 (1987).  
L.J. de Jonghe, and A.R. Miedema, Ad. Phys. 23, 1 (1974).  
C.N.R. Rao, D.J. Buttrey, N. Otsuka, P. Ganguly, H.R.  
Harrison, C.J. Sandberg and J.M. Honig, J. Solid State Chem.  
51, 266 (1984).

- K.K. Singh, P. Ganguly and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 52, 254 (1984).
- P. Ganguly and C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.* 8, 405 (1973).
- /45/ N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. London A62*, 416 (1949).
- J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A277*, 237 (1964).
- /46/ M. Schluter and M.S. Hybertsen, *Physica C 162-164*, 583 (1989)
- M. Schluter, M.S. Hybertsen and N.E. Christensen, *Physica C 153*, 1217 (1988) and *Phys. Rev. B39*, 9028, (1989).
- A.K. Mc Mahan, R.M. Martin and S. Satpathy, *Phys. Rev. B38*, 6650 (1988).
- N. Kosughi in 'Core level spectroscopy in condensed systems', Ed. A Kotati, Springer Verlag (1988).
- H. Oyanagi, K. Oda, H. Unoki, Y. Nishihara, K. Murata, H. Yamaguchi, T. Matsushita, M. Tokumoto and Y. Kimura, *J. Phys. Soc. Japan* (in press).
- /47/ P. Kuiper, G. Kruijzinga, J. Ghinsen, G.A. Sawatzky and H. Vermeij, *Phys. Rev. Lett.* 62, 221 (1989).
- G. Rao, M.S. Hedge, D.D. Sarma, and C.N.R. Rao, *J. Phys.: Conden. Matter* 1, 2147 (1989).
- /48/ R. Saez-Puche, M. Norton, T.R. White and W.S. Glaunsinger, *J. Solid State Chem.* 50, 281 (1983).
- C.L. Seaman, N.Y. Ayoub, T. Bjornholm, E.A. Early, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.T. Market, J.J. Neumeier, P.K. Tsai and M.B. Maple, *Physica C 159*, 391 (1989).
- /49/ J.D. Thompson, S.W. Cheong, S.E. Brown, S. Fisk, S.B. Oseroff, M. Tovar, D.C. Vier and S. Schultz, *Phys. Rev. B39*, 6660 (1989).
- /50/ J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández and J.L. Martínez, R.



- Saez-Puche, Europhys. Lett. 11, 261 (1990)
- /51/ J. Alonso, X. Batlle, M.T. Fernández, F. Fernández, J. Fontcuberta, J.L. Garcia-Muñoz, J. González-Calvet, X. Granados, J.L. Martínez, M. Medarde, X. Obradors, J. Rodríguez-Carvajal, R. Saez-Puche, M.J. Sayagués and M. Vallet, 'Superconductivity in Spain'. F. Yndurain Ed.
- /52/ S.W. Cheong, J.D. Thompson, Z. Fisk and G. Gurner, Solid State Commun. 66, 1019 (1988).
- /53/ G.W. Crabtree, U. Welp, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.Z. Liu and A. Umezawa, Physica C 162-164, 1299 (1990).
- /54/ A. Herpin, 'Théorie du Magnétisme', P.U.F., Paris, 1968.
- /55/ A.H. Morrish, 'The Physical Principles of Magnetism', Wiley, New York, 1965
- /56/ A.H. Cooke, D.M. Martin and M.R. Wells, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 3133 (1974).
- /57/ S. Wada, T. Kobayashi, M. Kabugari, K. Shibutani and R. Ogawa,
- /58/ Y. Kitaoka, S. Hiramatsu, T. Tokara, K. Asayama, K. Oh-ishi. M. Kikuchi and N. Kobayashi, Jap. J. Appl. Phys. 26, 397 (1987).
- /59/ J.M. Tarascon et al., Science 253, 1373 (1987).
- /60/ Marita Vallet et al. Private Communication.
- /61/ M. Medarde, J. Rodríguez-Carvajal, X. Obradors, X. Batlle, M. Vallet, J. González-Calvet and M.J. Sayagués (to be published)
- /62/ X. Batlle, J.L. Gracia-Muñoz, M. Medarde, J. Rodríguez-Carvajal, X. Obradors, J.L. Martínez, M. Vallet, J. González-Calvet, M.J. Sayagues and J. Fontcuberta, Physica C 1162-164, 1273 (1990).
- /63/ J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández, J.L. Martínez, F.

- Fernández and R Saez Puche (in press).
- /64/ M. Medarde , J. Rodríguez-Carvajal et al. (to be published).
- /65/ J. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D.R. Richards and D.G. Hinks, Phys. Rev. **B40**, 2187 (1989).
- /66/ J. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Shiber, E.L. Venturini and D.S. Ginley, Phys. Rev. **B38**, 11337 (1988).
- M.F. Hundley, J.D. Thompson, S.W. Cheong, Z. Fisk, and J.E. Schirber, (to appear in Phys. Rev. B) .
- B. Dabrowski, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen and D.R. Richards (to be published in MRS 1989 Spring Meeting Proc.)
- /67/ B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, S. Pei, D.R. Richards, H.B. Vanfleet and D.L. Decker, Physica C **162-164**, 97 (1990).
- /68/ D.J. Buttrey, P. Ganguly, J.M. Honig, C.N.R. Rao, R.R. Schartman and G.N. Subbanna, J. Solid. State Chem. **74**, 233 (1988).
- /69/ J. Choynet, J.M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier and M. Leblanc, Solid State Commun. **66**, 1245 (1989).
- /70/ A. Rigamonti, F. Borsa, M. Corti, T. Rega, J. Zioło and F. Waldner, 'Earlier and Recent Aspects of Superconductivity' J.G. Bednorz and K.A. Müller, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- /71/ X. Granados, X. Batlle, M. Medarde, X. Obradors, J. Fontcuberta, J. Rodríguez, M. Vallet, J. González-Calvet, J. Alonso, M.J. Sayagués, E-MRS Spring Meeting 1990, to be published in Proceedings Volumes by Elsevier/North-Holland.
- M. Medarde, X. Batlle, X. Granados, X. Obradors, J. Rodríguez-Carvajal, J. Fontcuberta, M. Vallet, J.

- González-Calvet, J. Alonso, M.J. Sayagués, J.L. Martínez, A. Fontaine, 'Electronic Properties of High Tc Superconductors and Related Compounds', Springer-Verlag (1990) (in press).
- See also: M. Khairy, P. Odier and J. Choisnet, Journal de Phys. C1-47, 831 (1986); Y. Takeda et al. Mat. Res. Bull. 25, 293 (1990).
- /72/ N.F. Mott and E.A. Davis, 'Electronic Processes in Noncrystalline Materials', 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon (1979).
- /73/ M. Khairy, P. Odier and J. Choisnet, J. de Phys. C1 47, 831 (1986)
- /74/ P.M. Chaikin, Phys. Rev. B37, 647 (1976).
- /75/ L.N. Mulay, 'Magnetic Susceptibility', p. 1782, Wiley, New York (1963).
- /76/ J.S. Smart, 'Effective Field Theories of Magnetism', W.B. Saunders Company, Philadelphia and London (1966).
- /77/ C. Kittel, 'Introduction to Solid State Physics', John Wiley Ed. New York (1953).
- /78/ Y.J. Uemura et al., Phys. Rev. Lett. 59, 1045 (1987).  
J.I. Budnick et al. Europhys. Lett., 5, 651 (1988)
- /79/ J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezinge, T.C. Huang and S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett. B61, 1127 (1988).
- /80/ J.B. Torrance, A. Bezinge, A.I. Nazzal, T.C. Huang, S.S.P. Parkin, D.T. Keane, S.J. LaPlaca, P.M. Horn and G.A. Held, Phys. Rev. B40, (1989).
- /81/ J. Rodríguez-Carvajal, J.L. Martínez, M. Medarde et al. Private Communication.

## CONCLUSIONS



CONCLUSIONS

Pel que fa a les ferrites hexagonals dopades tipus  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{M}_x\text{O}_{19}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}, 0 \leq x \leq 1.0$ ), que anomenem sèrie Co-Ti i Co-Sn, respectivament, podem concloure:

1) hem determinat, mitjançant la difracció de neutrons i les mesures termomagnètiques, la distribució catiònica i l'evolució de l'estructura cristal·logràfica amb el dopatge. Tanmateix, per a la sèrie Co-Ti hem proposat una possible evolució de l'estructura magnètica.

2) hem comparat les propietats intrínseques i extrínseques d'ambdós sèries, tot i emfatitzant aquelles diferències que poden entendre's en termes de la diferent distribució catiònica existent.

3) com a corolari d'aquesta comparació, podem concloure que la sèrie de dopatge Co-Sn es presenta com una bona alternativa a la sèrie clàssica Co-Ti, per a la seva utilització com a material per a l'enregistrament magnètic.

Pel que fa als òxids de Ni tipus  $\text{Re}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}$ ), podem concloure:

1) en els compostos estequiomètrics  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  i  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  observem l'aparició d'una component feble ferromagnètica al llarg de l'eix c de l'estructura. Aquesta component es desenvolupa per sota de la temperatura a la qual es produeix la transició de fase estructural ortoròmica-tetragonal, i és resultat de la rotació dels octàedres  $\text{NiO}_6$  que genera aquesta transició, la qual cosa provoca que els moments magnètics del  $\text{Ni}^{2+}$  no es disposin en el pla de la base, sinó que formin un angle  $\vartheta$  amb aquest. Aquest angle val  $\vartheta = 0.10^\circ$  en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  i  $\vartheta = 10^\circ$  en el  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ .

2) el comportament magnètic del compost estequiomètric  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , s'allunya del d'un sistema veritablement bidimensional, atès que la interacció intrapla disminueix, (amb la conseqüent reducció de la longitud de correlació AF instantània spin-spin), i, la interacció entre plans augmenta, respecte els òxids de Cu isoestructurals. Aquestes diferències són degudes a la simetria local dels octàedres  $\text{NiO}_6$  i  $\text{CuO}_6$ : en el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  aquest octàedre pateix un fort estirament axial, la qual cosa afavoreix les correlacions magnètiques bidimensionals, mentre que en el  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  aquesta distorsió no és tan exagerada. Tanmateix, la component feble ferromagnètica és del mateix ordre de magnitud en tots dos compostos.

3) en el el compost estequiomètric  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , palesem l'existència de cinc transicions de fase, les quals associem a l'ordre de llarg abast del  $\text{Ni}^{2+}$  ( $T_{N1} \approx 320$  K), a la transició de fase ortoròmbica-tetragonal ( $T_{c1} = 130$  K), a dues possibles reorientacions dels spins de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $T_{c2} \approx 68$  K,  $T_{c3} \approx 45$  K), i a l'ordre a llarg abast del  $\text{Nd}^{3+}$  ( $T_{N2} \approx 11$  K). Tanmateix, el camp intern que indueix la component feble ferromagnètica ( $H_{\text{int}} \approx 5.2$  T) és molt més gran que en els superconductors electrònics de Cu.

4) en els sistemes  $\text{Re}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  (Re = La, Nd), els forats introduïts en l'estructura són, probablement, de caire  $\text{O}(2p)$ , de manera que, d'una banda, els cations  $\text{Ni}^{2+}$  no es veuen sensiblement modificats en dopar, i, d'altra banda, el mecanisme que provoca tant el col.lap-se de l'ordre AF de llarg abast com la reducció de la longitud de correlació, és el mateix que en els òxids de coure isoestructurals: el moment magnètic associat al forat provoca una disrupció local de l'estructura

antiferromagnètica, la qual s'exten a tota la xarxa quan el portador és mòbil.

5) en resum, les diferències més importants entre les propietats magnètiques dels òxids de Ni i els de Cu isoestructurals, semblen originades per la diferent magnitud de les correlacions magnètiques. El nostre treball suggereix doncs que si el mecanisme de la superconductivitat és d'origen magnètic, els òxids de Ni podrien arribar a ser superconductors, però amb una temperatura de transició més baixa. Prèviament, no obstant, caldria assolir conductivitat metàl·lica.







