

Revista Real Academia Galega de Ciencias. Vol. XIV. Págs. 147-176 (1995)

MAGNETISMO EN 2 DIMENSIONES: DO PAPEL Á REALIDADE

J. MIRA

*Area de Electromagnetismo
Departamento de Física Aplicada, Facultade de Física
Universidade de Santiago, E-15706 Santiago de Compostela*

RESUMEN

Os planos CuO_2 existentes nos cupratos de terra rara R_2CuO_4 son presentados coma implementación física dun sistema magnético bidimensional con interaccións de curto alcance. A existencia dunha compoñente ferromagnética feble no composto Gd_2CuO_4 , creada por interacción Dzyaloshinskii-Moriya, é empregada coma propiedade delatadora da presenza dunha transición de fase de dúas a tres dimensións no composto, co obxecto de estudar posibles efectos de tamaño no magnetismo bidimensional deses planos. Obsérvase que a redución de tamaño do sistema implica a depresión da temperatura desa transición de fase, chegando á destrución da orde magnética global no material. A dependencia observada co tamaño demostra que un modelo de Heisenberg en dúas dimensións non é válido para a descripción destes sistemas.

Verbas clave: efectos de tamaño en magnetismo, ferromagnetismo feble, transicións de fase magnéticas, partículas finas.

ABSTRACT

The existing CuO_2 planes in the rare-earth cuprates R_2CuO_4 are presented as a physical implementation of a two-dimensional magnetic system with short range interactions. The existence of a weak ferromagnetic component in the compound Gd_2CuO_4 , created by a Dzyaloshinskii-Moriya interaction, is used as a property to betray the presence of a phase transition from two to three dimensions in the compound, in order to study size effects on the two-dimensional magnetism of these planes. It is observed that a size reduction of the system implies the depression of that phase transition temperature, up to the total elimination of the global magnetic order in the material. The observed size dependence demonstrates that a two-dimensional Heisenberg model is not valid to describe these systems.

Key words: size effects on magnetism, weak ferromagnetism, magnetic phase transitions, fine particles.

INTRODUCCION

O problema das transicións de fase, malia ser unha das áreas máis estudadas da física, está sempre de actualidade. Entre elas, as transicións de fase magnéticas constitúen un paradigma, debido á perfección xeométrica que impón unha rede cristalina, que proporciona unha estrutura xenerosa para permitir abstraccións matemáticas. Estas abstraccións matemáticas, pola súa banda, teñen tomado ás veces o seu propio camiño e dado lugar a entidades importantes en sí mesmas. Por exemplo, a autosimilaridade ou invariancia de escala característica do punto crítico foi o xermen da teoría do grupo de renormalización (Wilson, 1971); a sorprendente universalidade dos expoñentes críticos dunha transición de fase, independentemente do sistema no que se trate, ten implicacións en topoloxía e teorías de nós de total actualidade.

Á hora de atacar matematicamente o problema o máis doado é ir en principio a sistemas dunha dimensión (1D) con interaccións de curto alcance entre os elementos que forman a cadea. Nembargantes, esta simplicidade esíxenos o prezo de te-la transición de fase só á temperatura de cero absoluto, malia a que as dificultades de resolución comezan a manifestarse. En efecto, hai poucos resultados exactos acerca da presenza ou ausencia de transicións de fase en sistemas con interaccións de curto alcance: Van Hove (1950) probou que non hai transicións de fase nun gas clásico unidimensional con moléculas indeformables e interacción de rango finito e Griffiths (1964)

probou que o modelo de Ising (Ising, 1925) é ferromagnético en máis dunha dimensión. Para evita-la transición a cero absoluto hai que subir a dúas dimensións (2D), non obstante, neste estadio as dificultades fanse case que insalvables. O chamado modelo de Ising, mencionado antes, no cal os momentos magnéticos (dispostos nunha rede cadrada, xeralmente) con interaccións só cos seus primeiros veciños, poden tomar os valores +1 ou -1, é dos escasísimos sistemas resoltos até a data¹. De feito, é dos pouquísimos sistemas cunha transición de fase finita para o cal existe resolución exacta² (Baxter, 1982). Concretamente foi Onsager (1944), quen no seu brillante traballo obtivo a enerxía libre do modelo de Ising 2D a campo magnético cero, diagonalizando a matriz de transferencia e buscando representacións irreducibles dun álgebra de matrices relacionadas³.

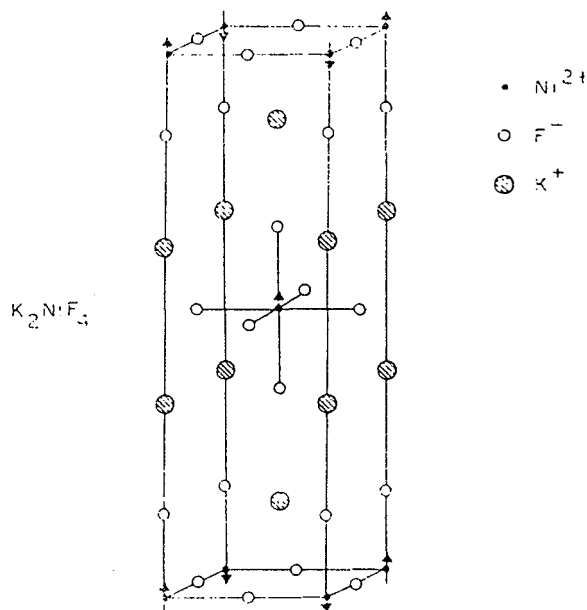


Figura 1: Estructura tetragonal (fase T) da perovskita K_2NiF_4 .

¹Os outros son o modelo ferroeléctrico, o de oito vértices e o de tres espíns.

²O introducir un campo magnético externo no cálculo o sistema xa se converte en irresoluble, o que fai patente o grao de dificultade.

³O seu estudante Bruria Kaufmann simplificou esta derivación en 1949 demostrando que a matriz de transferencia pertence ó grupo de operadores espinor.

Cando as limitacións teóricas chegan a este punto é cando a capacidade experimental da física colle toda a súa importancia. Agora ben, no mundo tridimensional no que nos movemos semella case que utópico pensar en «experimentos en dúas dimensións», co cal todo isto quedaría en cuestións académicas. ¿Cómo chegar a ese sistema bidimensional? Para facer realidade os momentos magnéticos, un ión cun estado fundamental magnético chegaría. A disposición cadrada do sistema estaría na base dun material que cristalizase nun sistema tetragonal. A interacción de curto alcance entre os momentos magnéticos compriríase intercalando entre eles un ión coma o flúor ou osíxeno que proporciona unha interacción de superintercambio (Anderson, 1959). En 1970, Birgeneau, Guggenheim e Shirane, mediante un estudo de difracción de neutróns en K_2NiF_4 (do cal se mostra a estrutura na figura 1, con planos NiF_2 moi semellantes ó que vimos de pedir) encontraron que, aínda que ás veces mostraba un comportamento magnético tridimensional, había un rango de temperaturas amplo no cal existían correlacións magnéticas bidimensionais apreciáveis. Esa cualidade diferenciábo dos materiais antiferromagnéticos usuais⁴. Nese rango de temperaturas os planos NiF_2 están magnéticamente illados uns dos outros, pero, durante o paso ó comportamento tridimensional (que se ve polo correspondente pico Bragg do patrón de difracción) non se observaba o «scattering» crítico dunha transición de fase, o que os conduciu a dicir que esa transición de fase era unha transición xenuína de dúas dimensións, é dicir, que se acadaba orde de longo alcance en toda a rede só por propiedades bidimensionais. Todo isto levounos a afirmar que encontraran a primeira transición de fase magnética en dúas dimensións da natureza. Temos así a concreción real do que non era máis ca un sistema ideal. No sistema magnético en dúas dimensións constituído polos planos NiF_2 os momentos de níquel (Ni^{+2}) non están fixados ó valor +1 ou -1 coma no modelo de Ising. Pasamos así a un sistema descrito en principio polo chamado modelo de Heisenberg (Heisenberg, 1928)

$$H = - \sum_{i,k} T_{ik} S_i S_k + H \sum_i S_i \quad (1)$$

onde T_{ik} é integral de intercambio⁵ entre os momentos de espín S_i e S_k , e H un

⁴Nun antiferromagnético 3D normal, unha vez superada a temperatura de ordeamento (punto crítico) non hai correlacións bidimensionais.

⁵ $T_{ik} < 0$ favorece unha disposición antiparalela dos momentos de espín S_i e S_k , é dicir, o antiferromagnetismo e $T_{ik} > 0$ unha disposición ferromagnética.

campo magnético aplicado. Agora ben, xa sabemos que pese á aparente simplicidade dese hamiltoniano a súa solución non é nin moito menos trivial. A imaxe «mental» que os físicos se fan de dúas subredes acopladas antiferromagnéticamente, non é un autoestado da ecuación (1), ó se-los conmutadores de espín distintos de cero; así os espíns fluctúan ó redor dunha dirección promedio en vez de estaren perfectamente aliñados. Para axeitar esa imaxe «mental» a un resultado recórrese a teorías de campo medio con $\langle S_i^+ = S_x + iS_y \rangle = \langle S_i^- = S_x - iS_y \rangle = 0$, quedando, por tanto, só a compoñente z do operador de espín. Os resultados conqueridos neste caso redúcense ó brillante teorema de Mermin e Wagner (1966) quenés, explotando a desigualdade de Bogoliubov⁶ (1962), demostraron que a susceptibilidade alterna dun sistema descrito polo hamiltoniano de Heisenberg só ocorre a cero absoluto, todo elo no caso isótropo, ou sexa con $|T_x| = |T_y|$, onde x e y representan os eixos de coordenadas do plano.

PLANTEXAMENTO DO PROBLEMA

A chegada dos superconductores de alta temperatura crítica (Bednorz e Müller, 1986) supuxo un notable incremento do esforzo adicado a estas cuestións. A presenza case constante de planos CuO_2 nestes sistemas foi sinalada coma importante dende o principio (Birgeneau e Shirane, 1989). É precisamente a dopaxe destes planos o que xenera o efecto superconductor, segundo se ve no diagrama de fases da figura 2 (Luke et al., 1989). É evidente, pois, que o coñecemento do magnetismo destes planos é vital para a comprensión do fenómeno superconductor. O feito de atoparse en estruturas moi semellantes ás da perovskita K_2NiF_4 (cando non iguais, caso do La_2CuO_4 , material superconductor tras un dopado con Sr ou Ba ou tras unha variación da estequiometría do osíxeno) fixo pensar en certas analogías. A traveso de estudos de difracción de neutróns en compostos do tipo R_2CuO_4 (R=lantánido) viuse que o magnetismo destes compostos era moi parello ó da mencionada perovskita (Endoh et al., 1989; Lynn et al., 1990; Shantakumar et al., 1991), cun paso de orden en dúas dimensións a outro en tres a unha temperatura, T_N , equivalente en todos eles ($T_N \sim 270$ K). Pese a todo, a cuestión teórica do modelo exacto deste sistema todavía se descoñece. O Resonance Valence Model (RVB) de Anderson (1987) e as teorías que consideran ós planos CuO_2

⁶A idea ocorréuselles tralo éxito de Hohenberg en demostrar que esa desigualdade podía empregarse para excluír a orde convencional de superfluídos e superconductores en dúas dimensións.

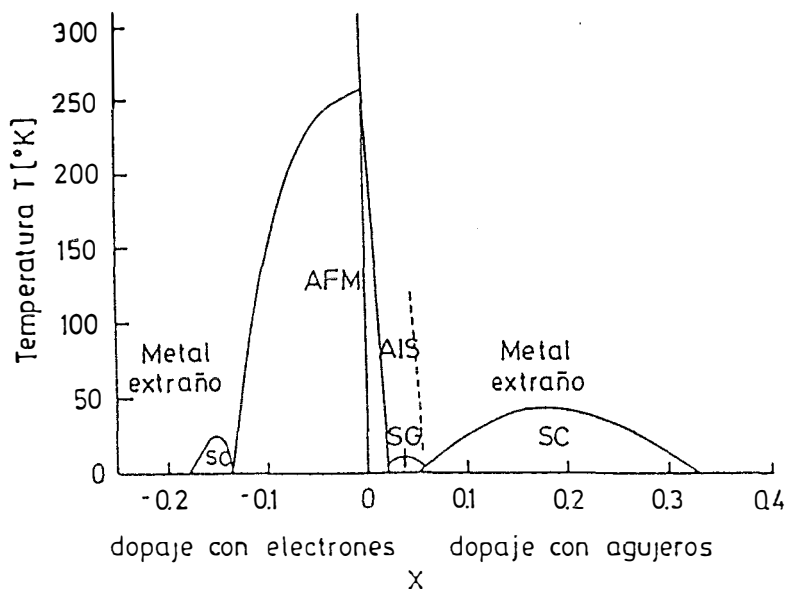
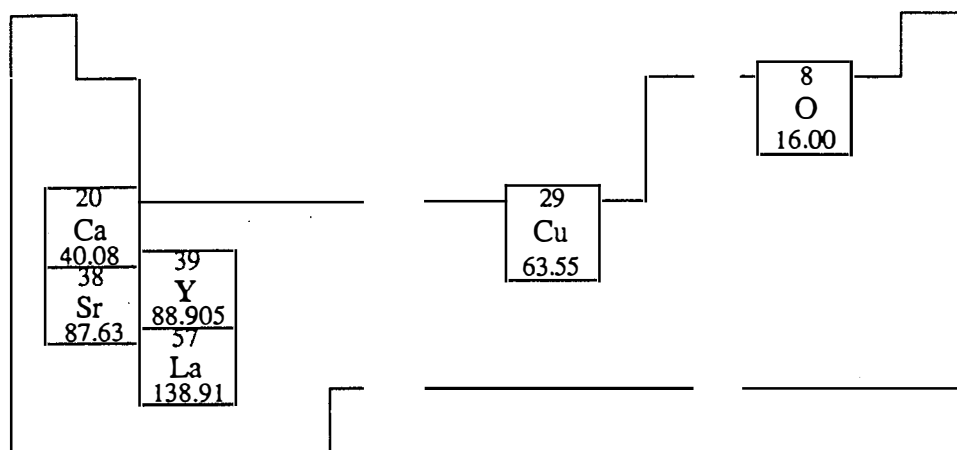


Figura 2: Diagrama de fases dos planos CuO_2 , atendendo ás súas propiedades superconductoras, respecto á concentración de portadores. (AFM: antiferromagnético; AIS: aislante; SG: spin-glass; SC: superconductor).

como un modelo de Heisenberg en dúas dimensións (Chakravarty, Halperin e Nelson, 1989) son as que cobraron forza nun principio. En todos eles a correlación bidimensional do ordenamento dos momentos de cobre xoga un rol importante. O noso ánimo neste problema é tratar de afectar a esa variable e comproba-los seus efectos no sistema. Para elo escóllese un composto da serie mencionada antes, o Gd_2CuO_4 . Este sistema cristaliza na fase tetragonal T' (Kubat-Martin et al., 1988) presentada na figura 4(a); nel os momentos de cobre están acoplados bidimensionalmente por interacción de superintercambio a través do osíxeno O(1) cunha constante de acoplamento $T > 100$ MeV (Shirane et al., 1987). A estrutura magnética típica preséntase na figura 4(b) (Chattopadhyay et al., 1992). Neste composto procediuse, por métodos químicos, a unha redución de tamaño, variando a temperatura de síntese, mediante o chamado método sol-xel (Vázquez Vázquez, 1992; Mahía et al., 1995a), e estúdanse os cambios no seu comportamento magnético mediante medidas de magnetización e absorción de microondas. Dispúxose de 8 mostras indexadas como Si, $i=1, \dots, 8$, de tamaño decrecente ó avanza-lo índice, entre 3500 Å e 850 Å. Máis detalles acerca das mostras están dados



58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
140.12	140.91	144.24		150.35	152.0	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	
90													
Th													
232.04													

Figura 3: Elementos postos en xogo neste traballo. Os elementos R que forman R_2CuO_4 con fase T' están sinalados en negra.

por Vázquez Vázquez (1992), Mahía et al. (1995a) e Mira et al. (1995b). Tamén se dispuxo dunha mostra cerámica, usada coma patrón de referencia de material masivo. Este carácter de referencia está máis que xustificado dado que por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) observouse que o tamaño medio de partícula é de $11 \pm 7 \mu m$, é dicir, de gran polidispersidade e nun rango de tamaños no que as variacións non afectan en absoluto ás propiedades do material (Mira et al., 1995e).

TECNICAS EXPERIMENTAIS

As medidas de magnetización foron feitas cun magnetómetro de mostra vibrante e cun Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID). O magnetómetro de mostra vibrante é un VSM 1660 de Digital Measurement Systems, que opera entre ± 14000 Oe, de lectura dixital e conectado a un sistema de control Hewlett-Packard. A calibración fíxose cunha mostra

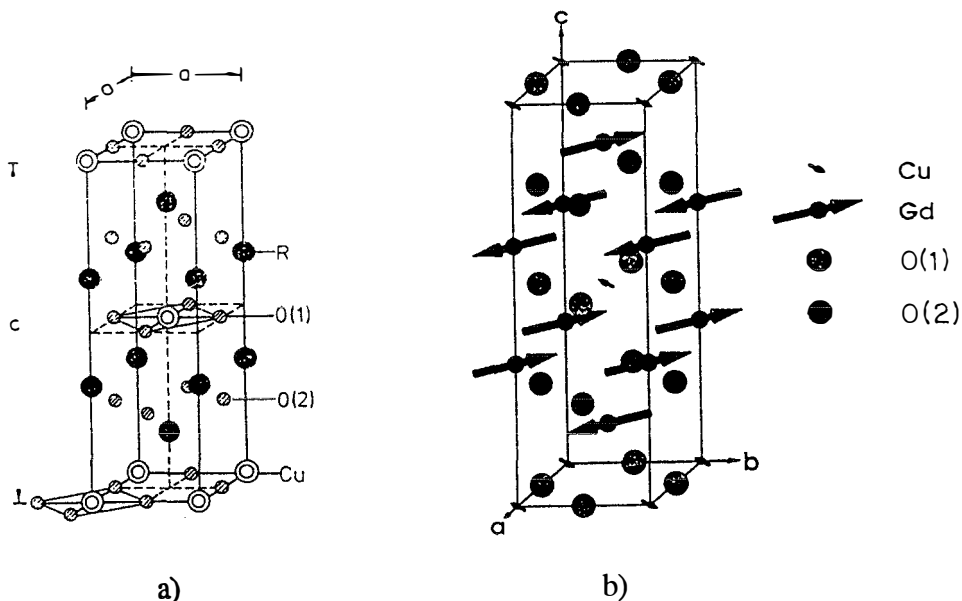


Figura 4: Estructura (a) e estrutura magnética (b) do Gd_2CuO_4 por debaixo da temperatura de orde do Gd, ou sexa, totalmente ordeada.

estándard de níquel de magnetización coñecida a 10000 Oe. O control de temperatura acádase a través dun sistema aberto de fluxo de nitróxeno, entre 77 y 673 K. A precisión de temperatura vai dende un grao entre 77 y 120 K (exceptuando el punto fixo de nitróxeno líquido) a 0.2 graos a temperatura ambiente. O nivel de ruído do sinal medido é da orde de 10^{-5} emu. O magnetómetro SQUID é un modelo de Quantum Design, operativo entre ± 5.5 T e 2 e 300 K, cunha precisión en temperatura da orde de 0.1 K.

As medidas de absorción de microondas en banda X (9.4 GHz), Q (34.1 GHz) e L (1.17 GHz) foron realizadas nun espectrómetro de EPR Bruker ESP-300 en modo de absorción (Fainstein e Oseroff, 1971). Os sinais de absorción foron detectados modulando o campo en forma convencional cun campo de modulación de 28 Oe. As medidas en banda X realizáronse cunha cavidade rectangular en modo TE_{102} , as de Banda Q cunha cavidade cilíndrica en modo TE_{011} , e as de banda L cunha cavidade tipo «splitring». O sistema de control de campo magnético foi modificado para permitir barridos ata -50 Oe. Nestes experimentos o campo magnético foi medido cun gaussímetro de efecto Hall, cun erro na medida da orde do 0.1%. O control de temperatura

fíxose a través dun controlador Eurotherm para bandas X e L e mediuse cun termopar de tipo K (Cromel-Alumel) situado no lugar de entrada da cavidade; para banda Q empregouse un criostato de fluxo continuo ITC4 de Oxford Instruments cun termopar de Cromel-FeAu. O rango de temperaturas de medida foi de 100 a 333 K para banda X e de 150 a 300 K para as bandas Q e L.

RESULTADOS

Magnetización

Na figura 5 móstrase a magnetización fronte a temperatura para o material masivo a un campo $H = 5$ Oe. Este composto e todos os da serie cun lantánido máis pesado son bastante diferentes magnéticamente ós elementos con lantánidos máis lixeiros (Nd, Pr, Sm, Eu). Néstes, o ión R^{3+} está en estado paramagnético dende moi baixas temperaturas e, dada a orde da subrede de cobre, é o único sinal que contribúe á magnetización. En cambio, a partires de $R = \text{Gd}$ (ou mesturas onde o promedio sexa un peso atómico grande) o comportamento deixa de ser paramagnético; empeza a observarse en medidas

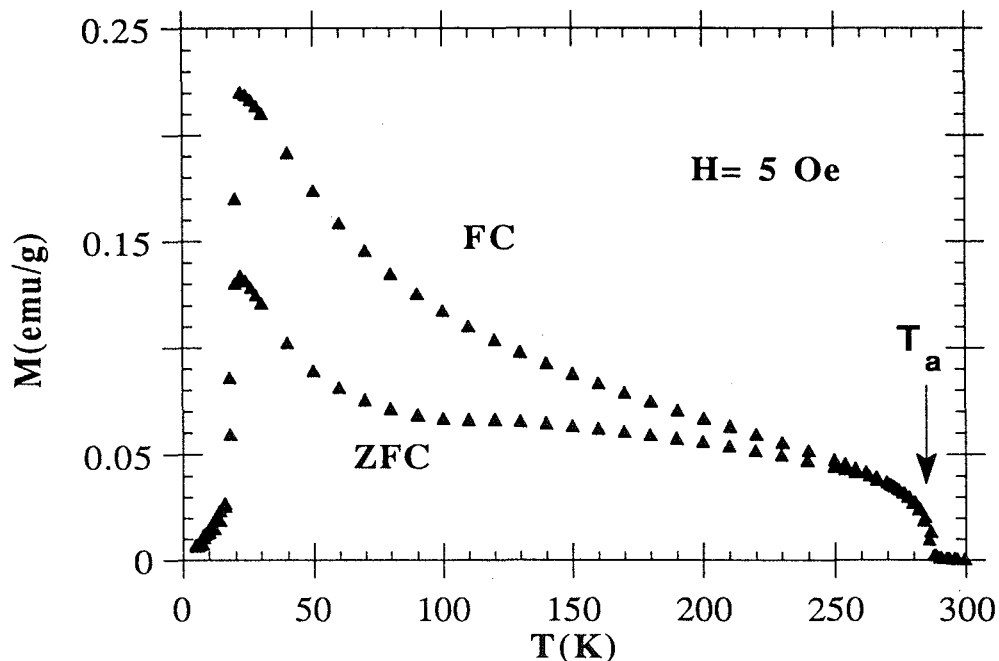


Figura 5: Magnetización fronte a temperatura (FC e ZFC) para a mostra de referencia. Véxase o texto para a definición de T_a .

de magnetización fronte a campo unha curvatura a baixo campo tal como se observa na figura 6 (Oseroff et al., 1990).

En medidas de magnetización fronte a temperatura deixa de observarse unha lei de Curie e o comportamento é semellante ó da figura 5 para o

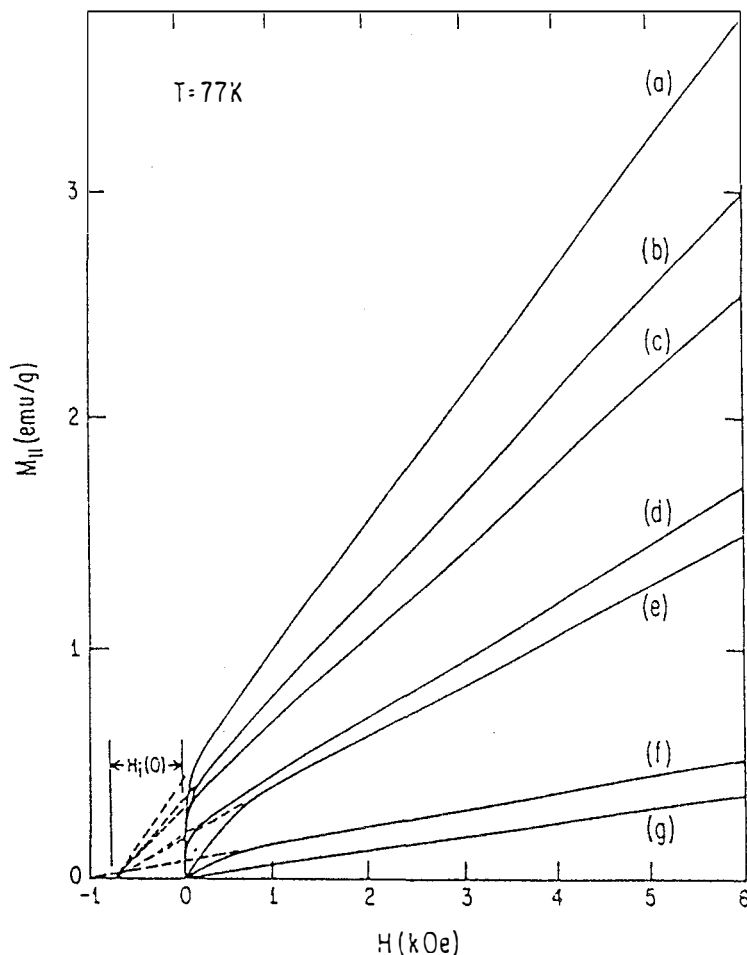


Figura 6: Magnetización fronte a campo magnético aplicado paralelo ós planos CuO_2 , a 77 K, para monocristais dos seguintes compostos: a) GdTbCuO_4 , b) EuTbCuO_4 , c) Gd_2CuO_4 , d) EuGdCuO_4 , e) SmGdCuO_4 , f) $\text{Eu}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{CuO}_4$ e g) Pr_2CuO_4 .

Gd_2CuO_4 , cun aumento brusco de magnetización nunha temperatura $T_a \approx T_N$ (Thompson et al., 1988). A razón destes efectos debe buscarse a nivel microestructural. A medida que se aumenta o número atómico nun lantánido,

o radio iónico do ión R^{3+} correspondente diminúe. Nun certo momento a distancia $a=\text{Cu-O(1)-Cu}$ non é o suficientemente longa para mante-la linealidade do enlace e o átomo O(1) desprázase da súa posición simétrica (Adelmann et al., 1992), perpendicularmente ó enlace (figura 7). A existencia desta distorsión foi confirmada por espectroscopía Raman (Laguna et al., 1993), Resonancia Paramagnética Electrónica (Zysler et al., 1991) (medindo o campo cristalino sobre o ión R^{3+}), raios X (Galez et al., 1990) (medindo parámetros térmicos para as posicións dos O(1) que se interpretan no senso dunha distorsión; estes son por exemplo, de 0.18 Å para Gd_2CuO_4 e van ata 0.36 Å para Tm_2CuO_4 , o último composto da serie) e espectroscopía Mossbauer (Adelmann et al., 1992) (vendo a diferenza da compoñente z do gradiente de campo eléctrico de núcleos de ^{158}Gd na posición do Gd en solucións sólidas do tipo $Nd_{2-x}Gd_xCuO_4$). Tal distorsión crea unha perturbación no hamiltoniano de superintercambio, a primeiro orde na interacción espín-órbita, que resulta nun termo extra da forma

$$H^{DM} = \mathbf{D}(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_k) \quad (2)$$

derivado orixinalmente por Dzyaloshinskii (1958) e xustificada posteriormente por Moriya (1960). Este termo ten o efecto de alabeoar a estrutura antiferromagnética dos momentos de cobre, creando por tanto unha resultante non nula de momento magnético (figura 8). \mathbf{D} é un pseudovector que recolle a magnitude do alabeamento e é paralelo ó produto vectorial $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_k$. O

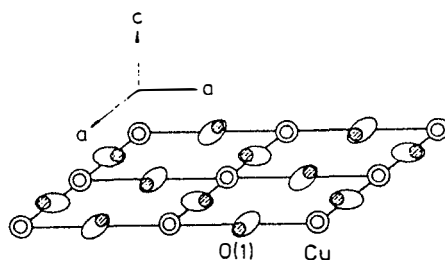


Figura 7: Plano CuO_2 distorsionado en Gd_2CuO_4 . As elipses marcan os alargamentos das rexións de ocupación O(1), inferidas de difracción de raios X en monocristais. A simetría ortorrómbica no sitios de Gd, localizados enriba e debaixo dos centros dos cadrados definidos polos átomos de Cu, implica desprazamentos ordeados dos átomos O(1) ás posicións marcadas polos círculos raiados.

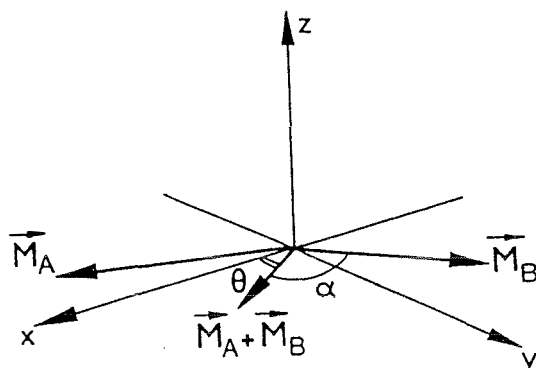


Figura 8: Alabeo dunha estrutura antiferromagnética, xenerando ferromagnetismo feble. Nótese a ortogonalidade do vector \mathbf{D} ó plano de alabeo.

fenómeno así producido coñécese coma ferromagnetismo feble (FF). Esa compoñente ferromagnética feble polariza o sitio do lantánido, creando un campo magnético interno nel, que leva á curvatura citada anteriormente na figura 6. O aumento de magnetización en T_a que se observa na figura 5 delata o ordenamento 3D da subrede de cobre e por tanto a aparición de FF polarizando ó Gd^{3+} . O máximo ó redor de 20 K sinala unha reorientación de espín da subrede de cobre por mor da interacción da compoñente FF coa subrede de Gd (Stepanov et al., 1993). Este máximo tómase coma un sinal da existencia de FF e oculta, debido a súa gran magnitude, ó punto de ordenamento do Gd, a 6.5 K⁷ (Thompson et al., 1989) que é case inapreciable aquí debido á gran magnitude do pico de 20 K. Considerando analoxías con outros materiais FF coma $CoCO_3$ e $GdCrO_3$ a dependencia da magnetización, \mathbf{M}_{dc} , no campo externo aplicado, \mathbf{H}_a pódese escribir na forma (Cooke et al., 1973).

$$\mathbf{M}_{dc}(T) = \mathbf{M}_{Cu}(T) + \chi_d(T) [\mathbf{H}_a + \mathbf{H}_i^R(T)] \quad (3)$$

sendo $\mathbf{M}_{Cu}(T)$ a magnetización neta dos planos CuO_2 , debido ó alabeo dos momentos de cobre e \mathbf{H}_i^R a representación dun momento magnético interno

⁷Este feito será moi importante. A temperaturas por riba de 6.5 K o Gd^{3+} estará en estado paramagnético e será moi sensible ás variacións de magnetización do seu entorno. Actuará por tanto de «sonda amplificadora» dos efectos que o FF xenera nos planos de CuO_2 , posibilitando o estudo que estamos a presentar.

que polariza o sitio do lantánido, coma resultado do acoplamento magnético coa compoñente FF (Fainstein et al., 1992). $X_d(T) = \frac{dM_{dc}(T)}{dH_a} |_{H_a \rightarrow \infty}$
 Correspóndese practicamente coa susceptibilidade paramagnética dos ións do lantánido $X_d(T) = \frac{C_R}{T+\theta}$, con C_R a constante de Curie do lantánido R e θ a temperatura de Weiss correspondente.

A natureza do proceso que leva ó FF implica que a lonxitude de enlace $a=\text{Cu-O(1)-Cu}$ é vital. Simplemente comprobando a presenza ou non de FF na familia $R_2\text{CuO}_4$ pódese construír o diagrama de fases da figura 9 (Schultz et al., 1994; Mira et al., 1995a). Apréciase que para $a=3.910 \text{ \AA}$ prodúcese a transición dun comportamento puramente antiferromagnético (AF) da subrede de cobre (perfecto antiparalelismo) a outro FF (perda do perfecto antiparalelismo). Ese é o punto onde a distorsión do osíxeno comeza a ter lugar (Stern et al., 1992). Este feito é coincidente ademais con outro moi importante: o dopado con Cerio ou Thorio leva á coñecida familia de

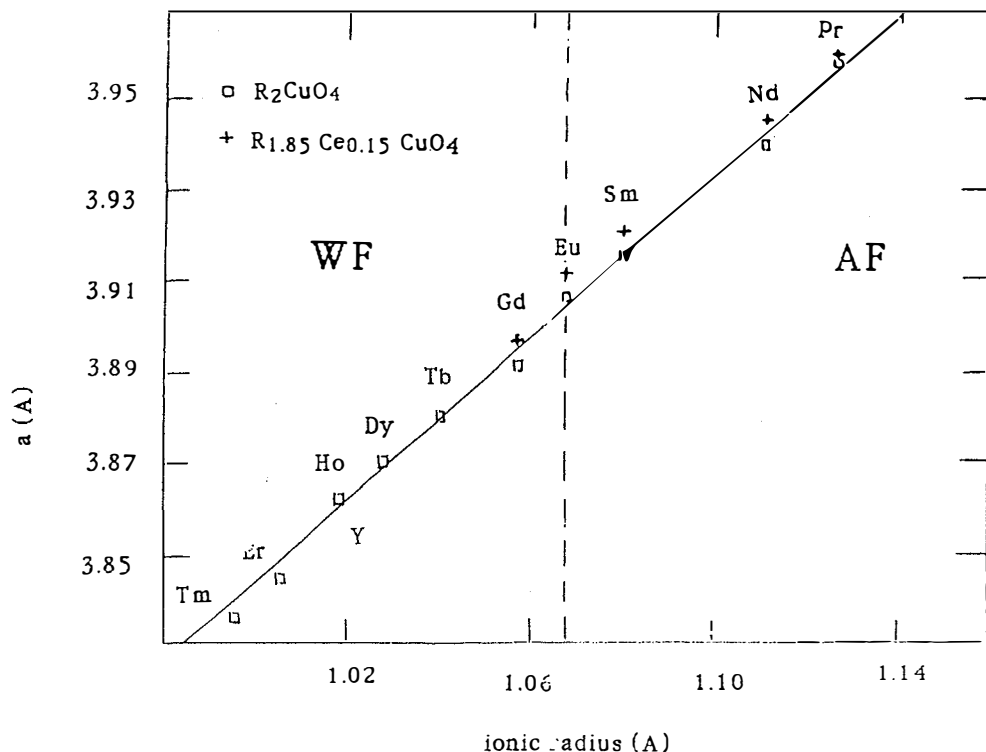


Figura 9: División dos cupratos $R_2\text{CuO}_4$ atendendo ás súas características AF/FF en función do parámetro de rede a.

superconductores $R'_{2-x}(Th,Ce)_x CuO_4$ (onde $R'=Nd, Pr, Sm$ ou Eu) (Tokura et al., 1989), pero precisamente na zona FF tal dopaxe non produce superconductividade (Markert et al., 1989). Esta exclusión entre superconductividade e FF é bastante estricita (Oseroff et al., 1990; Maley, 1995) nestes materiais, ata o punto de que se tenta buscar conexións entre ámbolos dous fenómenos. Thio et al. (1988) encontraron en La_2CuO_4 que a aplicación dun campo magnético externo o suficientemente intenso coma para invertir a compoñente FF nos planos de cobre tiña un gran efecto na resistividade deses planos, variando nun factor 2. Isto constitúe a proba máis evidente de que o ferromagnetismo feble neses planos afecta decisivamente ás súas propiedades conductoras. O feito de escoller o Gd_2CuO_4 para o noso estudo, un FF moi próximo á fronteira AF e que, por tanto non é superconductor ante as dopaxes usuais fai moito máis importante e atractivo se cabe, o estudo que se está a presentar.

Da figura 5 é patente a diferenca entre as magnetizacións «field cooled» (FC) (obtida ó baixa-la temperatura dende máis aló de TN en presenza de campo magnético aplicado) e a «zero field cooled» (ZFC) (medindo dende a temperatura máis baixa en presenza de campo, despois dun enfriamento a campo nulo). Entre o estado metastable (FC) e o estable (ZFC) prodúcese unha relaxación magnética lenta de tipo logarítmico (Mira et al., 1994a), con moitos dos sinais dos vidrios de espín (Tovar et al., 1992). A razón das metastabilidades encontrouse recentemente en base a formación de dominios FF nos planos CuO_2 , dependente das disposicións relativas das distorsións (Mira et al., 1995b). A compoñente FF formada polos momentos 1 e 2 é localmente

$$\mathbf{M} \propto \frac{\mathbf{D} \times \mathbf{L}}{J} \quad (4)$$

onde $\mathbf{L} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2$ (resultante antiferromagnética) e $\mathbf{M} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ (resultante ferromagnética feble). Segundo esa expresión o signo de \mathbf{M} virá dada polo signo de \mathbf{D} (\mathbf{L} é fixo, sexa cal sexa a dirección de alabeo). Se se considera un cadrado con vértices formados por átomos de cobre, unha distorsión de O(1) cara a fóra (sempre dentro do plano e nunha dirección perpendicular ó enlace Cu-O(1)-Cu) terá asociado un vector \mathbf{D} de signo contrario ó caso da distorsión equivalente cara a dentro (a outra posibilidade); logo é obvio que os signos relativos das distorsións fixarán os signos de \mathbf{D} e polo tanto os das compoñentes ferromagnéticas locais. Esta consideración conduciu a predecir que unha suma coherente deses momentos FF locais levaría á existencia dun

ferromagnetismo feble macroscópico (Stepanov et al., 1993) e á formación de dominios se a coherencia non era total en toda a rede, creando por tanto os fenómenos metastables mencionados (Mira et al., 1994b). A coherencia encontrouse efectivamente mediante un estudo de difracción de neutróns en Gd_2CuO_4 enriquecido co isótopo $^{158}Gd^8$ (Braden et al., 1994), no cal quedou patente que a distorsión dos osíxenos forma unha superestrutura descrita polo grupo Acam (figura 10), producindo polo tanto unha suma coherente das compoñentes FF locais.

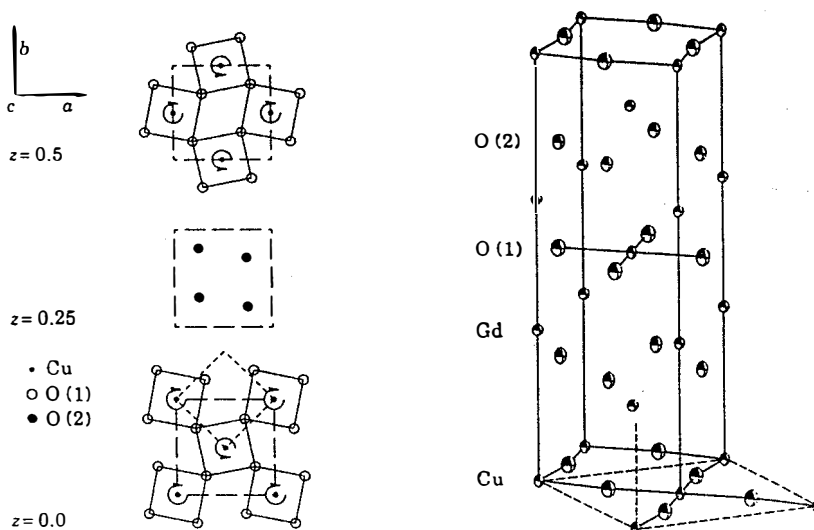


Figura 10: A esquerda, representación do apilamento dos planos CuO_2 que están distorsionados na forma dunha rotación dos cadrados de O ó redor do eixo c. As liñas discontinuas curtas mostran a cela unidade para a fase T' e las longas a cela da fase ortorrómbica. A dereita, representación da estrutura do Gd_2CuO_4 . As liñas continuas corresponden á cela unidade na fase T', as discontinuas dan a cela unidade da fase Acam.

Se se comeza a reducir o tamaño de partícula nótanse cambios lixeiros respecto ó material de referencia, que consisten en variacións da temperatura de separación das curvas ZFC e FC ; pero a T_a , equivalente a T_N , o punto da

⁸O material debe estar enriquecido con este isótopo xa que o isótopo típico de Gd ten a sección eficaz de absorción máis grande da natureza: 46617 barn para unha velocidade do neutrón de 2200 m/seg (Baruchel et al., 1994). Para facerse unha idea deste valor diremos que os valores típicos atópanse entre 0.1 e 10 barn.

transición 2D/3D (que é sobre o que realmente queremos actuar), segue igual ca no material masivo. O baixar máis o tamaño, a temperatura de incremento de magnetización, T_a , vese xa afectada como se comproba na figura 11(a), que mostra unha medida de magnetización fronte a temperatura para a mostra S4, de tamaño medio de 2000 Å. Posteriores reducións de tamaño fan decrecer aínda máis T_a , como se ve na figura 11(b) para a mostra S6, onde T_a está xa oculta pola magnitude do pico de reorientación de espín de 20 K. Este proceso é monotónico ata que, bruscamente, para a mostra S8 (a de menor tamaño, 850 Å) todos os indicadores FF desaparecen por completo (figura 11(c)): non existe o pico de reorientación de espín de 20 K quedando tan só o pico asociado á orde antiferromagnética do Gd a 6.5 K (que estaba oculto previamente debido á gran magnitude do pico en 20 K), nin se aprecia o aumento de magnetización definitivo de T_a ; queda tan só un comportamento paramagnético como se ve na figura 12. Do axuste á unha lei de Curie-Weiss resulta un momento efectivo de $7.7 \mu_B$, moi próximo ó momento magnético do estado fundamental do ión Gd^{3+} (as regras de Hund dan para este estado, con $S=1/2$, $L=0$ un valor teórico de $7.94 \mu_B$ en ausencia de interaccións).

Nas medidas de magnetización fronte a campo comprobouse unha diminución da curvatura debida á polarización do ión Gd^{3+} pola compoñente FF; efecto máis patente ó baixar de 2700 Å Pese a todo, observouse que o campo interno extrapolado ten existencia aínda por riba do punto de aumento de magnetización que se observa para cada tamaño. O efecto está xa explicado teóricamente introducindo un termo extra ferromagnético feble na enerxía libre magnética do sistema (Stern et al., 1993), que implica a inducción de orde magnética no sistema por riba de T_N cun campo externo aplicado, de xeito parello ó demostrado por Borovik-Romanov et al. (1957) para o $CoCO_3$.

Absorción de microondas

Para os sistemas R_2CuO_4 cunha distancia $a=Cu-O(1)-Cu > 3.910 \text{ \AA}$ a subrede de cobre está perfectamente disposta antiparalelamente (véxase diagrama de fases da figura 9), logo o sistema mostra un comportamento paramagnético neste caso, xenerado polo ión R^{3+} . En absorción de microondas polo tanto a única resonancia atopada é a dun modo paramagnético correspondente ó devandito ión (Fainstein, 1993a). O entrar na zona FF do diagrama de fases, a nova compoñente creada permite dous modos máis, tal como foi derivado por Pincus (1961) e se esquematiza na figura 13. A

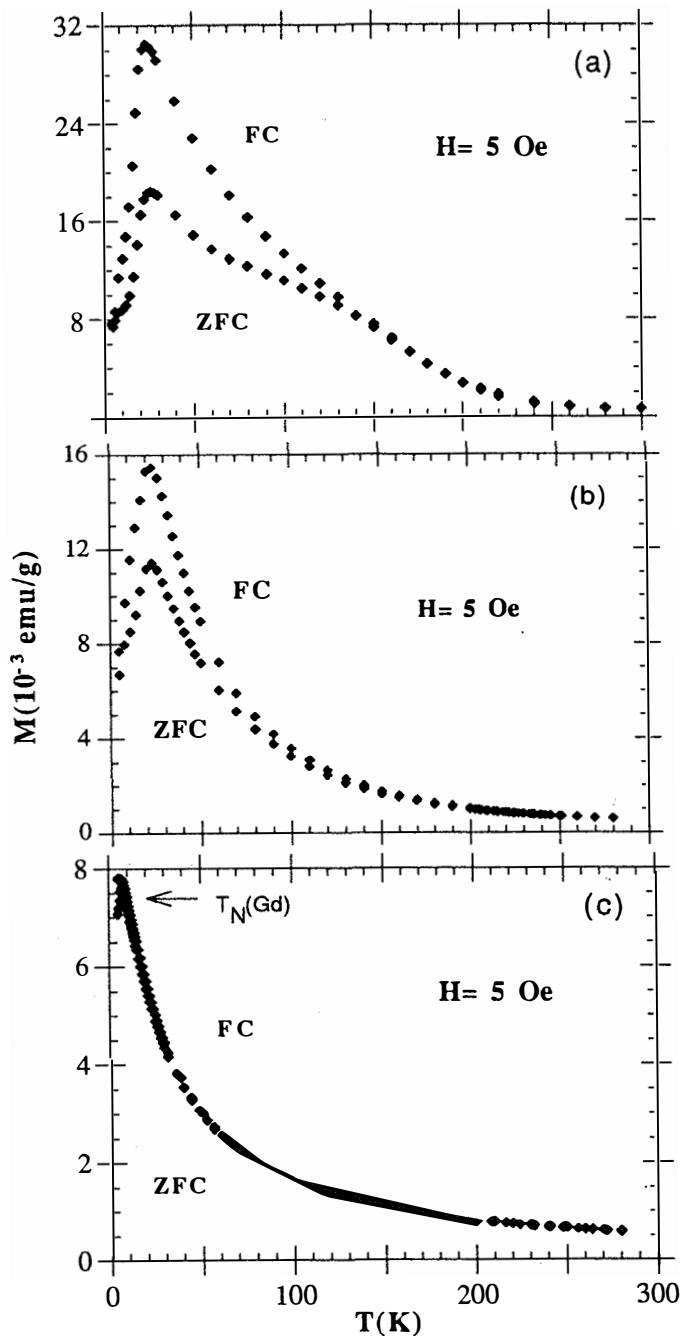


Figura 11: Magnetización fronte a temperatura para as mostras sol-xel: a) S4 (2000 Å), b) S6 (1300 Å). Advértase o retroceso de T_a . Finalmente, en c) móstrase a mesma medida para S8 (850 Å). O pico en 6.5 K corresponde ó ordeamento da subrede de Gd.

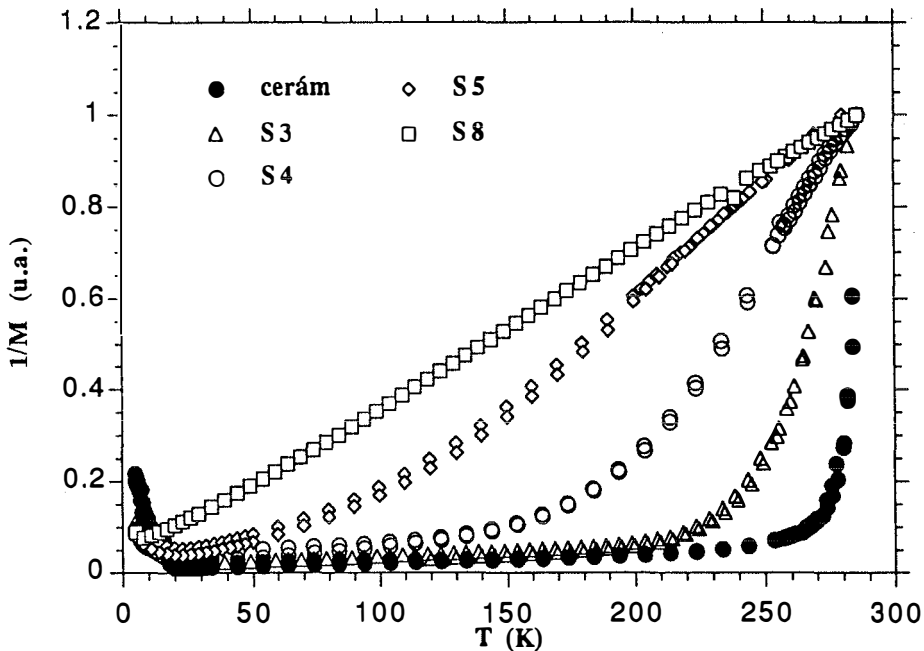


Figura 12: Inversas das curvas de magnetización fronte a temperatura obtidas cun campo aplicado de 5 Oe, para algunhas mostras sol-xel. Nótese a linealidade da inversa de magnetización da mostra S8, indicando o seu comportamento paramagnético.

resonancia do modo antiferromagnético ocorre a moi alto campo e non se observa na práctica. O modo FF sí que se observa máis doadamente (Fainstein et al., 1993b), e no caso do Gd_2CuO_4 está a moi baixo campo, seguido dunha liña de resonancia moi ancha correspondente ó Gd^{3+} , como se ve na figura 14(a), que mostra un espectro típico en banda X (9.3 GHz) para o material masivo por debaixo do punto do ordenamento 3D. O sinal do Gd^{3+} aparece ademáis desprazado do modo paramagnético, indicando a polarización da compoñente FF sobre él (Fainstein et al., 1992; Fainstein et al., 1994). A redución de tamaño leva cada vez a unha menor intensidade da absorción no modo ferromagnético feble así coma a un retraso da temperatura á cal éste aparece coma se ve nas figuras 14(b), (c) e (d). Finalmente, ó igual que se observara por medidas de magnetización, para a mostra de menor tamaño, S8, todos os sinais FF desaparecen: o modo FF non se observa e o sinal do Gd^{3+} non aparece desprazado do modo paramagnético. Na figura 15 representase a evolución da intensidade de absorción do modo FF fronte á

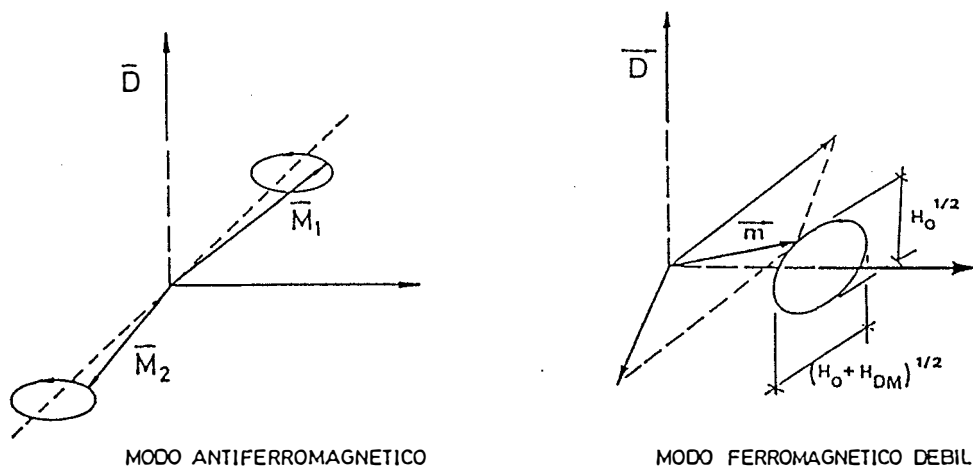


Figura 13: Precesión das magnetizacións das subredes magnéticas de cobre nos modos de alta frecuencia (antiferromagnético) e de baixa frecuencia (ferromagnético feble).

temperatura, onde é claro o corremento cada vez a temperaturas máis baixas do inicio dese modo.

DISCUSION

O feito do que partimos é a forte modificación das propiedades magnéticas acadada no Gd_2CuO_4 , sobre todo no punto de inicio da compoñente FF, ata que é finalmente eliminada. Na análise dos resultados debemos primeiramente considerar todas as variables que actúan sobre as partículas estudadas e definir o seu papel, xa que a evidencia que temos é tan só a actuación sobre o FF, pero non estamos seguros se eso é debido a unha caída da temperatura de ordenamento 3D.

a) En primeiro lugar podería pensarse que a diferente temperatura de síntese das mostras afectase de algún xeito ó contido en osíxeno e eso tivese efectos nos acoplamentos que levan á transición de fase. A traveso dun estudo de propiedades de materiais masivos de Gd_2CuO_4 comprobouse que tal variación de temperatura afecta únicamente ós fenómenos metastables (Mira et al., 1994b, Mira et al., 1995c), variando as lonxitudes de coherencia da distorsión de osíxeno do xeito discutido na sección anterior. Nese traballo viuse ademais que a diferente temperatura de síntese non afectaba ó punto de

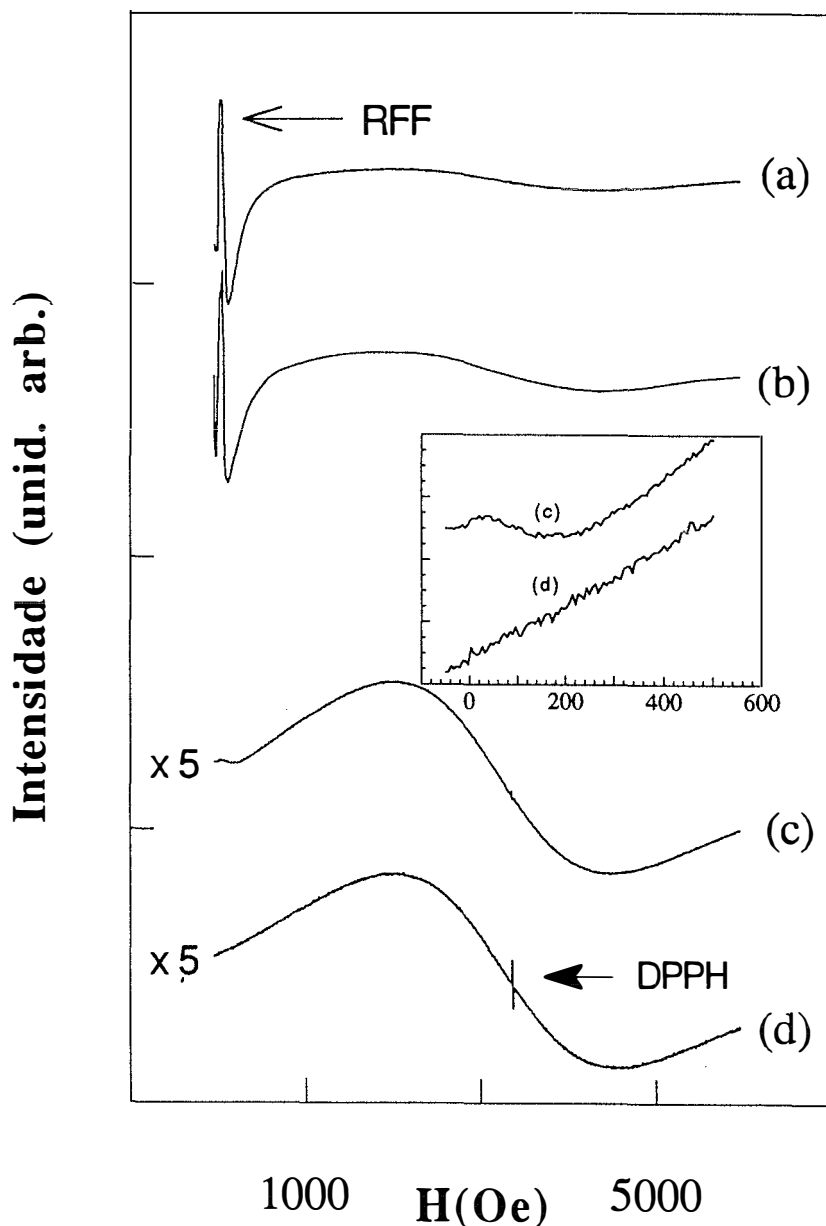


Figura 14: Espectros de microondas do Gd_2CuO_4 en banda X, medido a 280 K para: a) Mostra de referencia, b) mostra S1 (3500 Å), c) mostra S3 (2700 Å) e d) mostra S4 (2000 Å). Na figura interior móstrase o detalle da zona de baixo campo para as mostras S3 e S4, evidenciando a desaparición da resonancia ferromagnética feble (RFF). A marca DPPH corresponde á resonancia do difenil-picril-hidrácil disolto nas mostras, empregado coma marcador exacto da resonancia paramagnética.

orde 3D. Nas partículas sol-xel o efecto é o mesmo segundo se comprobou mediante estudos de susceptibilidade alterna (Mira et al., 1995d).

b) Modificacións das distorsións dos osíxenos, así como a distorsión en sí mesma, non afectan ó punto de ordenamento 3D nestes materiais, tal e como queda probado polo feito de que nos cupratos R_2CuO_4 todas as súas temperaturas de ordenamento, T_N son moi similares, haía ou non distorsión. Ben é certo que un aumento da distancia $a=Cu-O(1)-Cu$ podería reduci-la distorsión do osíxeno da súa posición simétrica, facendo diminuír o ángulo de alabeo dos momentos de cobre e por tanto o carácter FF, xa que o módulo da resultante FF é proporcional ó factor $\frac{D}{2T_{Cu-Cu}}$ (Herpin, 1968). Deste xeito, se da expresión (3) extraemos a compoñente ferromagnética feble temos

$$\begin{aligned} m_{FF} &= M_{Cu}(T) + x_d(T)H_i^R \\ &= \frac{D}{2T_{Cu-Cu}} M_0 + \frac{CGd}{T + \Theta_u} H_i^R \end{aligned} \quad (5)$$

ou sexa, que a magnetización reduciríase, como así se observa nas medidas de magnetización. O efecto na mostra S8 estaría causada logo por un valor da distancia Cu-O(1)-Cu longa dabondo para evita-la distorsión de O(1). Nembargantes, tal «suavización» da compoñente FF debería levar só a cambios cuantitativos, escalando tódalas características FF con respecto ó ángulo de alabeo (ou o que é o mesmo, con respecto ó módulo de D e por tanto ó valor da resultante FF), pero non levaría xamáis os cambios cualitativos observados. Aínda máis, os cambios nos parámetros de rede son relativamente pequenos según se viu dunha análise estrutural (Mahía et al., 1995b). Incluso para o tamaño máis pequeno están lonxe do límite que demarcábamos no diagrama de fases da figura 9 para a aparición de FF. Na familia R_2CuO_4 , coa simple variación de R acádanse variacións meirandes dos parámetros de rede (Von Grande et al., 1977), sendo a pesares de todo as súas temperaturas de ordenamento 3D moi similares, logo, non é esperable que os cambios nesta variable sexan significativos.

c) Podería pensarse tamén que efectos de superficie tivesen unha influencia na redución das sinaturas FF, pero o número de átomos na superficie, aínda para as partículas máis pequenas non chega ó 3%. Logo, pódense desprezar os efectos de superficie coma unha posible causa do observado.

d) Por simple eliminación, temos que a única posibilidade que queda son os efectos de tamaño (Mira et al., 1995h), que poñerán de relieve certas cuestións fundamentais como veremos a partires de agora. Como deciamos

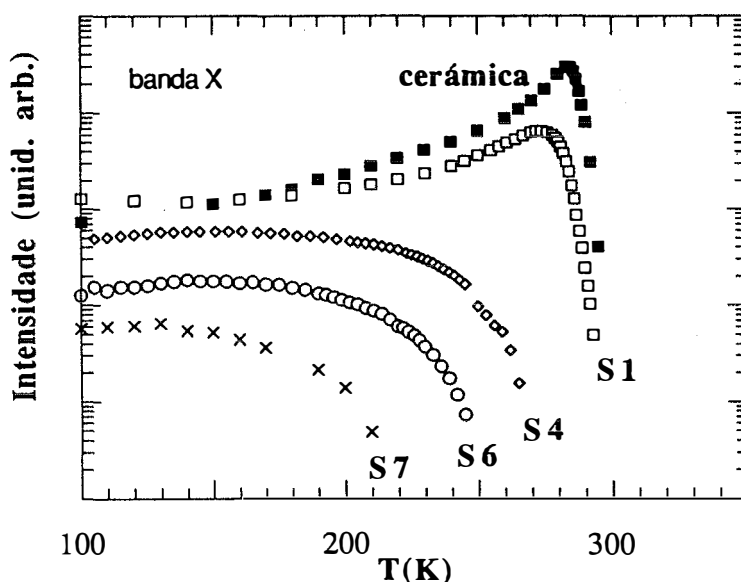


Figura 15: Intensidade do modo ferromagnético feble en banda X fronte a temperatura para algunhas mostras sol-xel estudadas e para o material masivo.

na introducción, o comportamento dos planos de CuO_2 neste composto é semellante ó dos planos NiF_2 da perovskita K_2NiF_4 ; é dicir, existe un intervalo amplo de temperaturas no cal existen correlacións bidimensionais dos momentos de cobre. No caso do Gd_2CuO_4 temos ademáis unha compoñente FF en cada plano de CuO_2 , que está acoplado antiferromagnéticamente (antiparalelamente) de plano a plano⁹ (Stepanov et al., 1993), feito que se deduce tamén simplemente da constatación de que a campo magnético nulo a magnetización é nula, implicando a compensación desas resultantes plano a plano (Mira, 1995f). Se se aplica un campo magnético crecente paralelo ás compoñentes FF chegará un momento no que as orientadas en sentido contrario se invirtan para un certo valor crítico, H_{crit} (Cheong et al., 1989). Eso implica unha ganancia de enerxía $m_{FF} H_{crit}$. Agora ben, o que está ocorrendo é que se está provocando unha inversión completa dos momentos de cobre da metade dos planos CuO_2 , o que conduce a unha perda de enerxía

⁹Estamos considerando cristais perfectos, nos cales a distorsión do osíxeno forma unha superestructura Acam, levando por tanto a unha única compoñente FF macroscópica en cada plano.

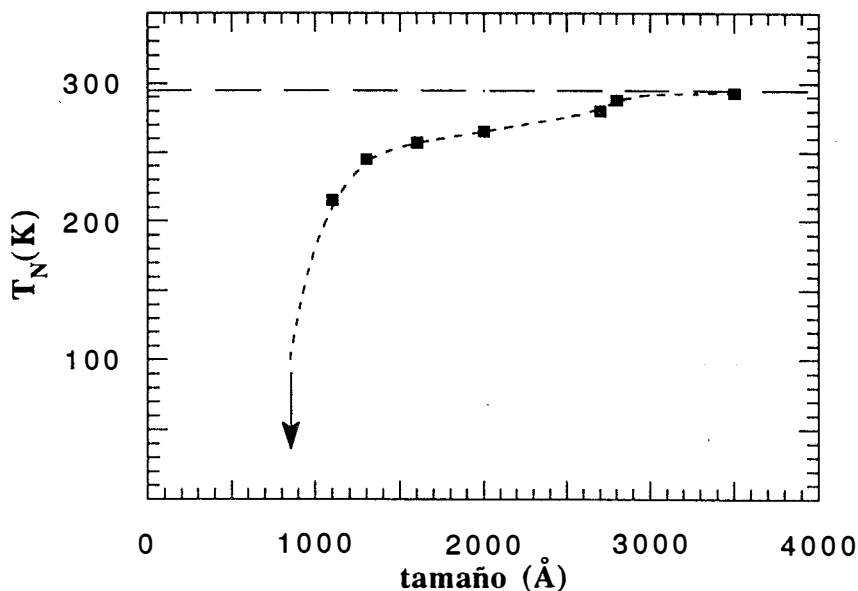


Figura 16: Temperatura de aparición do carácter ferromagnético feble fronte a tamaño de partícula en Gd_2CuO_4 .

$2 \cdot 2 \cdot T_{\perp} \cdot S_{Cu} \cdot S_{Cu} = 4 J_{\perp} S_{Cu}^2$, onde T_{\perp} é a interacción entre plano e plano, que é a responsable da transición de dúas a tres dimensións. Esa expresión precisa ademais unha corrección; Manousakis (1991) obtivo, a partires da teoría de ondas de espín aplicada ó caso dun antiferromagnético de Heisenberg con $S=1/2$ nunha rede cadrada, un factor b que reduce o momento magnético dos ións de Cu debido á bidimensionalidade do sistema, de valor $b=0.606$, co cal o momento magnético dos ións Cu^{+2} , que en teoría para un electrón libre debería ser $1 \mu_B$ pasa a ser

$$l = g\mu_B bS_{Cu} \tag{6}$$

non obstante, o momento medido para os R_2CuO_4 con $R=Pr, Nd, Sm$ é de $l=0.4(1)\mu_B/\text{átomo Cu}$. Para ser coherente cos experimentos escóllese $b=0.4$. Resumindo, a perda de enerxía por inversión dos espíns queda en $4T_{\perp}(bS_{Cu})^2$, que debe ser igual á donada polo campo externo. De ahí sae o acoplamento interplanar

$$T_{\perp} = \frac{m_{FF} H_{crit}}{4b^2 S_{Cu}^2} \tag{7}$$

Aínda que estimamos unha T_{\perp} o certo e que deste xeito estamos dicindo que a interacción Dzyaloshinskii-Moriya é a causa desa transición metamagnética e como sabemos, esa compoñente FF non está en todos os R_2CuO_4 ; ademáis, a temperatura de transición de fase a un comportamento 3D é en todos eles máis ou menos a mesma, sexan ou non FF. Logo a interacción Dzyaloshinskii-Moriya non parece afectar moito. A primeira controversia sae de aquí. Se se asume que o desenrolo das correlacións de espín bidimensionais nos planos de CuO_2 , ó baixa-la temperatura, provoca a transición de fase a un comportamento 3D cando o acoplamento interplanar desas rexións é da orde de $k_B T$, entón en teoría de campo medio ese argumento implica

$$T_{\perp} S^2 \left(\frac{M}{M_0} \right)^2 \left(\frac{\xi_{2D}(T_N)}{a} \right)^2 \sim k_B T_N \quad (8)$$

onde M é a magnetización da subrede, $M_0 = g_{\mu_B}$, $\xi_{2D}(T_N)$ é a correlación bidimensional na temperatura de transición (á temperatura de Néel, T_N en ausencia de acoplamento tridimensional e $a = Cu - O(1) - Cu$. Se se supón un modelo de Heisenberg bidimensional¹⁰ (Chakravarty et al., 1989) e se usan os datos dispoñibles para as lonxitudes de correlación 2D (Thurston et al., 1990; Yamada et al., 1990) obtéñense valores de $\sim 290a$, $\sim 130a$ e $\sim 60a$ para La_2CuO_4 , Nd_2CuO_4 e Pr_2CuO_4 respectivamente (Matsuda et al., 1990). Usando a ecuación 8 e a lonxitude de correlación $290a$ para o La_2CuO_4 obtense un valor de $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ MeV para T_{\perp} , que está de acordo co que se obtén por medidas de magnetización segundo a ecuación 7 (Thio et al., 1990). Ese valor tan alto, comparado cos materiais non FF para os que T_{\perp} é dous ordes de magnitude menor, é normal, xa que neste material por debaixo de 530 K hai unha distorsión estrutural do osíxeno que leva ó FF de xeito similar o que temos descrito¹¹ e pódese proceder do xeito que vimos anteriormente empregando a transición metamagnética para calcular a interacción conducinte ó comportamento tridimensional. Nembargantes, tanto Nd_2CuO_4 como Pr_2CuO_4 son, como xa sabemos do diagrama de fases da figura 9, materiais perfectamente AF, sin ningún tipo de resultante FF, e teñen a mesma temperatura de transición. Logo a interpretación falla claramente: a interacción

¹⁰O cal é en principio, o máis lóxico habida conta do forte acoplamento magnético Cu-Cu, sin ningunha dirección privilexiada aparentemente.

¹¹Só que nunha dirección ortogonal ós planos.

plano-plano non pode ser coma nos materiais FF e T_{\perp} debería ser máis pequena. Entón, se a ecuación (8) fose válida precisaríamos un valor de $\xi_{2D}(T_N)$ moito máis grande para compensar a igualdade, xa que, insisto, as temperaturas de transición tridimensional son moi parellas, haia ou non FF. Dos datos que acabamos de dar vese que eso non ocorre, máis aínda, ocorre todo o contrario e as correlacións son menores. Se se supusesese, por exemplo, que as interaccións lantánido-cobre xogan un papel na formación de orde de longo alcance, basándonos en que tanto a subrede do lantánido como a de cobre se alían na mesma dirección, e dado o pequeno momento efectivo dos lantánidos que puxemos de exemplo cerca de T_N ($\sim 0.01 \mu_B$), debe poder admitirse que a magnitude dese acoplamento sexa do mesmo orde que o comportamento cobre-cobre de plano a plano. Matsuda et al. (1990), empregaron datos de Vaknin et al. (1990) en $Sr_2CuO_2Cl_2$ para tentar de estimar por outra vía as interaccións. O $Sr_2CuO_2Cl_2$ é un material cunha estrutura tetragonal moi semellante á que estamos tratando, só que cos planos RO(2) reemplazados por SrCl, cun acoplamento entre cobres veciños no plano moi parello ó dos R_2CuO_4 e cunha $T_N^{3D} = 251$ K (tamén moi parella). A ventaxa que ofrece é que non contén ións de lantánidos magnéticos. Pois ben, Vaknin et al. (1990) demostraron que a estrutura 3D presente neste material é preferida debido a interaccións dipolares magnéticas, estimando $J_{\perp} \sim 7 \cdot 10^{-6}$ MeV. Trasladando un valor dese orde ós R_2CuO_4 , con R= Nd e Pr, obtiveron que a lonxitude de correlación en T_N debe ser de 3000a, totalmente en desacordo cos resultados experimentais.

No noso caso, a redución do tamaño de partícula impón directamente un límite superior para $\xi_{2D}(T_N)$. Neste marco, tanto a redución da temperatura T_a en medidas de magnetización fronte a temperatura, coma o retraso da temperatura de aparición da resonancia FF¹² suxiren unha redución da temperatura de ordenamento en tres dimensións, T_N . O feito da estabilización de cambios no magnetismo para tamaños por riba de 2700 Å suxire que os tamaños nese rango son maiores que a lonxitude de correlación real para a orde da subrede de cobre, pasando a ser na práctica equivalentes ó material masivo. A supresión do FF na mostra S8, cun tamaño medio de 850 Å indicaría un límite inferior para estabilizar unha orde global en tres dimensións de 250a, en moi bo acordo cos datos obtidos por difracción de neutróns para

¹²Debe considerarse que ó producirse a resonancia de microondas ferromagnética feble a moi baixo campo, os fenómenos xa comentados de indución de orden por riba de T_N debido ó campo externo (Rouco et al., 1993) son despreciables e a temperatura de inicio da resonancia pode considerarse equivalente a T_N (Mira et al., 1995g).

o La_2CuO_4 . Nesta idea podemos representar a variación da temperatura de ordenamento 3D fronte á lonxitude de correlación bidimensional a partires das temperaturas de inicio de absorción FF en microondas, mostrada na figura 16, que conduce a dúas reflexións moi importantes. Primeiro, a evolución monotónica de T_N co efecto de tamaño ata un certo punto no que se produce unha destrución brusca do magnetismo na rede é notablemente similar á que se observa co dopado normal que se emprega para obter un superconductor de alta temperatura crítica nos materiais típicos. Isto podería abrir novas posibilidades cara a obtención de superconductividade nestes materiais FF, non observada até o de agora, como se comentou previamente. Segundo, unha simple comparación da figura 16 coa predicción dada pola ecuación (8) indica claramente que o modelo de Heisenberg de campo medio falla na descripción destes sistemas. Os intentos de mellora-la teoría son numerosos, moitos deles teñen en conta o acoplamento interplanar coma unha perturbación do hamiltoniano de Heisenberg 2D (Xue et al., 1988; Singh et al., 1991; Soukoulis et al., 1991), pero parece que os modelos que consideren a anisotropía XY son máis axeitados. De feito demostrouse que unha análise que ignore esa anisotropía é incompleto¹³ (Keimer et al., 1992). Nos R_2CuO_4 esa anisotropía ten a súa orixe na diferenza de valores das integrais de intercambio na expresión do hamiltoniano de interacción nos planos CuO_2

$$H = - \sum_{\langle p\nu \rangle} [T_{xy}^{p\nu} (S_i^x S_{i+\delta}^x + S_i^y S_{i+\delta}^y) + T_{zz}^{p\nu} S_i^z S_k^z] \quad (9)$$

con $T_{xy}^{p\nu} > T_{zz}^{p\nu}$ e $p\nu =$ primeiros veciños. Pódese definir un campo de anisotropía reducido $h^A = (T_{xy}^{p\nu} - T_{zz}^{p\nu}) / T_{xy}^{p\nu}$. No La_2CuO_4 , ese valor da anisotropía XY 2D é do mesmo orde que o acoplamento plano-plano (Peters et al., 1988), logo nel, tanto a transición de 2D a 3D como de 2D a 2D XY deben ocorrer simultaneamente. O problema é que nos non FF da serie, $T_{zz}^{p\nu}$ é moito máis pequeno e ese campo de anisotropía aumenta moitísimo, logo as dúas transicións anteriores deben ocorrer separadamente. A transición a un comportamento 2D XY debería ocorrer cando $h^A \xi^2 \sim 1$ (Matsuda et al., 1990) o que implicaría para R=Pr e Nd unha lonxitude de correlación de $\sim 50a$, máis razoable. Neste senso inclínanse moitas das teorías actuais, que propoñen que a transición a unha orde 3D ocorre a unha temperatura moi próxima á transición Kosterlitz-Thouless (KT) (Kosterlitz e Thouless, 1973) do sistema

¹³Esto non é en absoluto sorprendente, Lines (1967), usando unha técnica de aproximación de fase aleatoria con funcións de Green, xa demostrara no seu día a extremada sensibilidade do modelo de Heisenberg á anisotropía.

descrito pola ecuación (9). Nestes modelos a temperatura da transición K_T depende só logaritmicamente de h^A , e obtéñense valores de T_N^{KT} entre 230 e 290 K para os AF perfectos da serie (exactamente para $R = \text{Nd}$ e Pr). O comportamento de T_N mostrado na figura 16, cunha rápida redución da temperatura de ordeamento cando o tamaño de partícula se achega á lonxitude de correlación, axeitase máis a esta última vía.

CONCLUSIÓNS

A familia de compostos $R_2\text{CuO}_4$, con $R = \text{lantánido}$, presenta planos CuO_2 asimilables a un sistema magnético bidimensional (2D), cun comportamento dependente da distancia de enlace $a = \text{Cu-O-Cu}$. Esta dependencia débese á presenza dunha distorsión estrutural dos átomos de osíxeno a partires dun valor $a = 3.910 \text{ \AA}$ que leva á existencia dunha compoñente ferromagnética feble (FF) local xenerada por interacción Dzyaloshinskii-Moriya. Esta compoñente FF local crea un comportamento FF macroscópico ó producirse un ordenamento magnético en tres dimensións (3D) dos planos CuO_2 , debido á polarización que as compoñentes FF locais efectúan sobre a subrede paramagnética Gd^{3+} . O tamaño do sistema ten fortes implicacións sobre as súas propiedades magnéticas. Conclúese que unha redución de tamaño produce unha depresión da temperatura de transición de fase magnética 2D/3D, ata que para un tamaño de 850 \AA a orde tridimensional é suprimida completamente. Asimilando o tamaño medio de partícula á lonxitude de correlación da orde antiferromagnética dos momentos de cobre en dúas dimensións, compróbase que un modelo de Heisenberg en campo medio non serve para a descripción destes sistemas, apoiando máis a dependencia predita por modelos que consideren anisotropías.

AGRADECEMENTOS

Este traballo levouse a cabo gracias a unha beca de FPI e ós proxectos PB92-1086 e PB93-0540 da Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) do Ministerio de Educación y Ciencia; e no marco dos proxectos DMR-91172122 da National Science Foundation (E.E.U.U.) e CRG92025 da OTAN. Quero agradecer tamén ós profesores J. Rivas e S. B. Oseroff as súas fructíferas suxerencias, así coma a colaboración do Departamento de Química-Física da Universidade de Santiago de Compostela.

BIBLIOGRAFÍA

- ADELMANN, T., AHRENS, R., CZJZEK, G., ROTH, G., SCHMIDT, H. e STEINLEITNER, C., 1992. *Physical Review B* **46**, 3619.
- ANDERSON, P. W., 1959. *Physical Review* **115**, 2.
- ANDERSON, P. W., 1987. *Science* **235**, 1196.
- BARUCHEL, J., HODEAU, J. L., LEHMANN, M. S., REGNARD, J. R. e SCHLENKER, C., 1994. *Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies*, Springer-Verlag.
- BAXTER, R. J., 1982. *Exactly solved models in statistical mechanics*, Academic Press (Londres).
- BEDNORZ, J. G. e MULLER, K. A., 1986. *Zeitschrift fur Physik B* **64**, 189.
- BIRGENEAU, R. J., GUGGENHEIM, H. G. e SHIRANE, G., 1970. *Physical Review B* **1**, 2211.
- BIRGENEAU, R. J. e SHIRANE, G., 1989. *Physical Properties of High Temperature Superconductors*. Editado por GINSBERG, D. M., World Scientific, Singapur.
- BOGOLIUBOV, N. N., 1962. *Physik. Abhandl. Sowjetunion* **6**; 1, 113, 229.
- BORDET, P., CAPPONI, J. J., CHAILLOUT, C., CHATEIGNER, D., CHENAVAS, J., FOURNIER, TH., HODEAU, J. L., MAREZIO, M., PERROUX, M., THOMAS, G. e VARELA LOSADA, A., 1992. *Physica C* **193**, 178.
- BOROVIK-ROMANOV, A. S. e OZHOGIN, V. I., 1960. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **39**, 27 [*Sov. Phys. JETP* **12**, 18 (1961)].
- BRADEN, M., PAULUS, W., COUSSON, A., VIGOUREUX, P., HEGER, G., GOUKASSOV, A., BOURGES, P. e PETITGRAND, D., 1994. *Europhysics Letters* **25**, 625.
- CHAKRAVARTY, S., HALPERIN, B. I. e NELSON, D. R., 1989. *Physical Review B* **39**, 2344.
- CHATTOPADHYAY, T., BROWN, P. J., ROESSLI, B., STEPANOV, A. A., BARILO, S. N. e ZHIGUNOV, D. I., 1992. *Physical Review B* **46**, 5731.
- CHEONG, S.-W., THOMPSON, J. D. e FISK, Z., 1989. *Physical Review B* **39**, 4395.
- COOKE, A. H., MARTIN, D. M. e WELLS, M. R., 1974. *Journal of Physics C* **7**, 3133.
- DZYALOSHINSKII, I., 1958. *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241.
- ENDO, Y., MATSUDA, M., YAMADA, H., KAKURAI, K., HIDAKA, Y., SHIRANE, G. e BIRGENEAU, R. J., 1989. *Physical Review B* **40**, 7023.
- FAINSTEIN, A., TOVAR, M. e FISK, Z., 1992. *Journal of Physics Condens. Matt.* **4**, 1581.
- FAINSTEIN, A., 1993a. Tese de doutoramento, Instituto Balseiro - S. C. de Bariloche (Argentina).
- FAINSTEIN, A., BUTERA, A., ZYSLER, R. D., TOVAR, M., RETTORI, C., RAO, D., OSEROFF, S. B., FISK, Z., CHEONG, S.-W, VIER, D. C. e SCHULTZ, S., 1993b. *Physical Review B* **48**, 16775.
- FAINSTEIN, A., BUTERA, A. e TOVAR, M., 1994. *Physical Review B* **50**, 16708.
- FAINSTEIN, C. e OSEROFF, S. B., 1971. *Rev. Sci. Instr.* **42**, 547.
- GALEZ, PH., SCHWEISS, P., COLLIN, G. e BELLISENT, R., 1990. *J. Less Comm. Met.* **164-165**, 783.
- GRIFFITHS, R. B., 1964. *Physical Review* **136**, A437.
- HEISENBERG, W., 1928. *Zeitschrift fur Physik* **49**, 619.
- HERPIN, A. 1968. *Theorie du magnetisme*, Presses Universitaires de Grenoble.
- ISING, E., 1925. *Zeitschrift fur Physik* **31**, 253.
- KAUFMANN, B., 1949. *Physical Review* **76**, 1232.

- KEIMER, B., AHARONY, A., AUERBACH, A., BIRGENEAU, R. J., CASSANHO, A., ENDOH, Y., ERWIN, R. W., KASTNER, M. A. e SHIRANE, G., *Physical Review B* 45, 7430.
- KOSTERLITZ, J. M. e THOULESS, D. J., 1973. *J. Phys. C* 6, 1181.
- KUBAT-MARTIN, K. A., FISK, Z. e RYAN, R. R., 1988. *Acta Cryst. Sect. C* 44, 1518.
- LAGUNA, M. A., SANJUAN, M. L., BUTERA, A., TOVAR, M., FISK, Z. e CANFIELD, P., 1995. *Physical Review B* 48, 7565.
- LUKE, G. M. et al., 1990. *Physical Review B* 42, 7981.
- MAHIA, J., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., BASADRE PAMPIN, M. I., MIRA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J. e OSEROFF, S. B., 1995a. *Journal of Amer. Ceram. Soc.* (en prensa).
- MAHIA, J., VIEIRO, A., MIRA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J. e OSEROFF, S. B., 1995b. *Journal of Solid State Chemistry* (en prensa).
- MALEY, C., 1994. Tese de Master, San Diego State University.
- MANOUSAKIS, E., 1991. *Reviews of Modern Physics* 63, 1.
- MARKERT, J. T., EARLY, E. A., BJORNHOLM, T., GHAMATY, S., LEE, B. W., NUEMEIER, J. J., PRICE, R. D., SEAMAN, C. L. e MAPLE, M. B., 1989. *Physica C* 158, 178.
- MATSUDA, M., YAMADA, K., KAKURAI, K., KADOWAKI, H., THURSTON, T. R., ENDOH, Y., HIDAKA, Y., BIRGENEAU, R. J., KASTNER, M. A., GEHRING, P. M., MOUDDEN, A. H. e SHIRANE, G., 1990. *Physical Review B* 42, 10098.
- MERMIN, N. D. e WAGNER, H., 1966. *Physical Review Letters* 17, 1133.
- MIRA, J., CASTRO, MAHIA, J., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J. e OSEROFF, S. B., 1994a. *Journal of non Cryst. Solids*, 172-174, 491.
- MIRA, J., CASTRO, J., RIVAS, J., BALDOMIR, D., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A., FIORANI, D., CACIUFFO, R., RINALDI, D., JONES, T. e OSEROFF, S. B., 1994b. *Journal of Applied Physics* 76, 7034.
- MIRA, J., MALEY, C., RETTORI, C., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J., THOMPSON, J. D., CHEONG, S.-W. e OSEROFF, S. B., 1995a. (enviado a *Physical Review B*).
- MIRA, J., RIVAS, J., FIORANI, D., CACIUFFO, R., RINALDI, D., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995b. *Physical Review B* 52, 16020.
- MIRA, J., RIVAS, J., FIORANI, D., CACIUFFO, R., RINALDI, D., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995c. (enviado a *Journal of Applied Physics*).
- MIRA, J., RIVAS, J., FIORANI, D., CACIUFFO, R., RINALDI, D., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995d. *Proceedings of the 4th European Ceramic Society Meeting*, vol. 6, 407.
- MIRA, J., RIVAS, J., FIORANI, D., CACIUFFO, R., RINALDI, D., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995e. (enviado a *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*).
- MIRA, J., 1995f. Tese de doutoramento. Universidade de Santiago de Compostela.
- MIRA, J., RIVAS, J., BUTERA, A., TOVAR, M., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995g. *Journal of Applied Physics* (en prensa).
- MIRA, J., RIVAS, J., BUTERA, A., TOVAR, M., VAZQUEZ VAZQUEZ, C., MAHIA, J., LOPEZ QUINTELA, M. A. e OSEROFF, S. B., 1995h. (enviado a *Europhysics Letters*).
- MORIYA, T., 1960. *Physical Review* 120, 91.

- ONSAGER, L., 1944. *Physical Review* **65**, 117
- OSEROFF, S. B., RAO, D., WRIGHT, F., VIER, D. C., SCHULTZ, S., THOMPSON, J. D., FISK, Z., CHEONG, S.-W., HUNDLEY, M. F. e TOVAR, M., *Physical Review B* **41**, 1934
- PETERS, C. J., BIRGENEAU, R. J., KASTNER, M. A., YOSHIZAWA, H., ENDOH, Y., TRANQUADA, J., SHIRANE, G., HIDAKA, Y., ODA, M., SUZUKI, M. e MURAKAMI, T., 1988. *Physical Review B* **37**, 9761
- PINCUS, P., 1960. *Physical Review Letters* **5**, 13
- SCHULTZ, T., SMITH, R., FONDADO, A., MALEY, C., BEACOM, T., TINKLENBERG, P., GROSS, J., SAYLOR, C., OSEROFF, S. B., FISK, Z., CHEONG, S.-W., JONES, T. E., 1994. *Journal of Applied Physics* **75**, 6723
- SHANTAKUMAR, S., LYNN, J. W., PENG, J. W. e LI, F. Y., 1991. *Journal of Applied Physics* **69**, 4866
- SHIRANE, G. et al., 1987. *Physical Review Letters* **59**, 1613
- SINGH, A. et al., 1990. *Physical Review Letters* **64**, 2571
- SINGH, A. et al., 1991. *Physical Review Letters* **67**, 1939
- SOUKOULIS, C. M. et al., 1991. *Physical Review B* **44**, 446
- STEPANOV, A. A., WYDER, P., CHATTOPADHYAY, T., BROWN, P. J., FILION, G., VITEBSKY, I. M., DEVILLE, A., GAILLARD, G., BARILO, S. N. e ZHIGUNOV, D. I., 1993. *Physical Review B* **48**, 12979
- STEREN, L. B., TOVAR, M. e OSEROFF, S. B., 1992. *Physical Review B* **46**, 2874
- STEREN, L. B., FAINSTEIN, A., TOVAR, M., ROUCO, A., PEREZ, F., OBRADORS, X., MIRA, J., RIVAS, J., OSEROFF, S. B. e FISK, Z., 1993. *Journal of Applied Physics* **73**, 5710
- THIO, T. et al., 1988. *Physical Review B* **38**, 905
- THIO, T. et al., 1990. *Physical Review B* **41**, 231
- THOMPSON, J. D., CHEONG, S.-W., BROWN, S. E., FISK, Z., OSEROFF, S. B., THURSTON, T. R., MATSUDA, M., KAKURAI, K., YAMADA, K., ENDOH, Y., BIRGENEAU, R. J., GEHRING, P. M., HIDAKA, Y., KASTNER, M. A., MURAKAMI, T. e SHIRANE, G., 1990. *Physical Review Letters* **65**, 263
- TOVAR, M., VIER, D. C. e SCHULTZ, S., 1989. *Physical Review B* **39**, 6660
- TOKURA, Y., TAKAGI, H. e UCHIDA, S., 1989. *Nature* **337**, 345
- TOVAR, M., OBRADORS, X., PEREZ, J., OSEROFF, S. B., DURO, R. J., RIVAS, J., CHATEIGNER, D., BORDET, P. e CHENAVAS, J., 1992. *Physical Review B* **45**, 4729
- VAKNIN, D., SINHA, S. K., STASSIS, C., MILLER, L. L. e JOHNSTON, D. C., 1990. *Physical Review B* **41**, 1926
- Van HOVE, L., 1950. *Physica* **16**, 137
- VAZQUEZ VAZQUEZ, C., 1992. Tesiña de Licenciatura. Universidade de Santiago de Compostela
- Von GRANDE, B., MULLER-BUSCHBAUM, H. e SCHWEIZER, M., 1977. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 120
- WILSON, K. G., 1971. *Physical Review B* **4**, 3174
- XUE, W. et al., 1988. *Physical Review B* **38**, 6868
- YAMADA, K., KAKURAI, K., ENDOH, Y., THURSTON, T. R., KASTNER, M. A., BIRGENEAU, R. J., SHIRANE, G., HIDAKA, Y. e MURAKAMI, T., 1990. *Physical Review B* **40**, 4557
- ZYSLER, R. D., TOVAR, M., RETTORI, C., RAO, D., SHORE, H., OSEROFF, S. B., VIER, D. C., SCHULTZ, S., FISK, Z. e CHEONG, S.-W., 1991. *Physical Review B* **44**, 9467