



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Efectos de la presión  
en el transporte eléctrico y  
en la transición ferromagnética  
en manganitas y materiales afines**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad  
de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

**Gastón Leonel Garbarino**

Director de tesis: Carlos Enrique Acha

Lugares de trabajo: Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de  
Física, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Buenos Aires, Octubre de 2005



---

## Resumen

Este trabajo de Tesis se orientará al estudio de los efectos de la presión sobre diversas propiedades (resistividad, susceptibilidad alterna, magnetorresistencia, efecto Hall) de óxidos de metales de transición. Se estudiaron manganitas dopadas con electrones poniendo de manifiesto que las propiedades de transporte bajo presión pueden ser interpretadas considerando que los portadores de carga son polarones chicos de Fröhlich en el régimen de acoplamiento intermedio. En el caso de las manganitas dopadas con huecos, la dependencia de la temperatura de transición ferromagnética ( $T_C$ ) con la presión y el radio iónico medio del sitio A de la perovskita fue interpretada bajo un modelo fenomenológico que permitió predecir cuantitativamente el coeficiente de presión de  $T_C$  como así también la influencia del desorden. Extendiendo el estudio a films se comprobó que el parámetro estructural relevante en la determinación de  $T_C$  es la distancia Mn-O.

También se han medido propiedades de transporte en la cobaltita  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  para diferentes composiciones observándose un incremento de la transición de orden de carga al aumentar la presión. Los resultados son discutidos en términos de la interacción entre la estructura de bandas y el ordenamiento de la subred de  $\text{Na}^+$ .

Palabras claves: manganitas, presión, propiedades de transporte, ferromagnetismo, films, estructura cristalina, cobaltitas, orden de carga.

---

# **Pressure effects on the transport properties and on the ferromagnetic transition of manganites and related materials.**

We have studied the pressure effects on transport and magnetic properties (resistivity, susceptibility, magnetoresistance, Hall effect) of transition metal oxides. Our results on electron doped manganites can be interpreted within a modified double exchange scenario, where pressure alters the reduction of the bandwidth produced by the electron-phonon interaction associated with small Fröhlich polarons in the weak to intermediate coupling regime. For the hole doped manganites, the experimental results are described within a phenomenological approach based on the well known dependence of the ferromagnetic transition temperature ( $T_C$ ) on the mean A ionic radius, that gives a good quantitative agreement of the pressure sensitivity of  $T_C$  for several hole-doped manganites. Within this scenario, we conclude that the relevant structural parameter that determine  $T_C$  in films is the Mn-O distance.

We have also measured transport properties in the  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  system for different compositions. We observe that the charge ordering transition temperature increases with pressure. We discuss our results in terms of interactions between band structure effects and subjacent  $\text{Na}^+$  order.

Key words: manganites, pressure, transport properties, ferromagnetism, films, crystal structure, cobaltites, charge ordering.

---

## Agradecimientos

Sin lugar a dudas todo este trabajo no sería más que un mero proyecto sino fuera por muchas personas que me han dado fuerza y apoyo constantemente. Difícil se me hace poder resumir todo lo que han significado para mí estos cuatro años y pico, mucha gente querida, muchas historias, infinidad de momentos irrepetibles, anécdota aún más y por sobre todas las cosas, la posibilidad de poder vivir y disfrutar de lo que hasta hoy es la actividad que me llena de ganas y alegría.

Quiero agradecer a estas personas:

En primer lugar a Charly, por la confianza que me dio en todo momento y por la cantidad de oportunidades que puso a mi alcance para disfrutar de esta hermosa actividad que es la física experimental;

a los “jamiguitos” Dante y Diego porque siempre están para dar una mano cuando hace falta y porque me transmiten muy buena onda y sobre todo amistad;

al Miguelio, el tipo que “usa el torno en todo cuanto sea posible” y siempre está dispuesto a colaborar;

a Claudio porque además de todos los “momentos Chilote”, dio el nombre al gran equipo que tantas alegrías nos da en el campeonato del II;

al Ales, Gaby, Manolo, Hernán, Guille, Eduardo, Victor, y a los que me olvidé!!, cada uno a su modo tiene su participación en este trabajo;

a la gente de Tandar CNEA: Gaby, Griselda, Daniel que han hecho muchas de las muestras que medí; a Pablo, Francisco, Joaquín, Leticia.

al dúo Gastón-Leo que han sufrido ser mis primeros codirigidos les agradezco la paciencia que me han tenido;

a Marta, Susi, Milagros y a toda la gente del Depto de Física.

A los amigos que me dio la facultad, ellos hacen que el día a día en Ciudad y fuera de ella también, no sea “un día más”,

a mi hermano Sergio As, “demás está que te diga algo”, las palabras sobran;

a los señores Mison y Quinter, brindo porque nunca deje de haber motivos para brindar;

a Gaby que me contagió la electrónica, al Chino aunque a la distancia anda siempre por acá; a Dany, Eugenia, Buccino, Luis, Guille; Silvette, Anita, María.

A los amigos que me dio la vida, ojalá que sigamos peleándola para seguir adelante juntos porque son una parte muy importante de mí y están ahí cuando hace falta!

A Josema el gran amigo del barrio, a Ale aunque está difícil encontrarnos la esencia no cambia, a la genia de Dina, a la fenómeno de Marce, a GabyDeLeter, a Loli y el Changui, a Martín, a los Cafres gracias a quienes pude volver al querido colegio Mariano Acosta y entre todos un homenaje al Tacho, Vale, Edu, Gaby, Alito, Hori.

Un GRAN gracias a la familia (Elsa, Eugenio y Gloria) que siempre me dieron todo cuanto pudieran para que pueda seguir adelante con todos mis emprendimientos, sin duda a ellos debo gran parte de todo lo que he logrado, y FUERZAAA!!!

Y sin dudas, a la Pincesita Andy que me banca, me da fuerzas y nos depara un hermoso futuro juntos.

Pido perdón a aquellos que no mencioné, no crean que me olvidé de ustedes, este es un momento muy particular y me resulta muy difícil transmitir todo lo que me está pasando; y en ese afán de decir todo, muchas cosas y personas quedaron en el tintero.

**!!!!!! GRACIAS A TODOS !!!!!!!**

## **INDICE**

<b><u>Resumen</u></b>	pág. II
<b><u>Agradecimientos</u></b>	pág. IV
<b><u>Índice</u></b>	pág. V
<b><u>Capítulo 1: Introducción</u></b>	
1.1 Generalidades	pág. 1
1.2 Magnetorresistencia y Magnetorresistencia Colosal	pág. 2
1.3 Historia de las manganitas	pág. 2
1.4 Características principales de las manganitas	pág. 4
1.4.1 Estructura cristalina	pág. 4
1.4.2 Estructura electrónica	pág. 5
1.4.3 Diagrama de fases	pág. 7
1.5 Modelos	pág. 10
1.5.1 Doble intercambio	pág. 10
1.5.2 Acoplamiento electrón-fonón	pág. 12
1.5.3 Polarones	pág. 13
1.5.4 Separación de fases	pág. 14
1.6 Efectos de presión sobre la estructura	pág. 16
1.7 Efectos de presión sobre la $T_C$	pág. 19
1.8 Films	pág. 21
1.9 Compuesto $Na_xCoO_2$	pág. 23
1.10 Motivación	pág. 28
<b><u>Capítulo 2: Técnicas Experimentales</u></b>	
2.1 Muestras	pág. 29
2.1.1 Manganitas dopadas con electrones	pág. 29
2.1.2 Manganitas dopadas con huecos	pág. 30
2.1.3 Cobaltita $Na_xCoO_2$	pág. 30
2.2 Técnicas de alta presión	pág. 31
2.2.1 Celda de pistón	pág. 31
2.2.2 Reparación de una celda de presión hidrostática	pág. 33
2.2.3 Celda de Yunque, configuración de Bridgman.	pág. 34
2.2.4 Celda de presión uniaxial	pág. 36

---

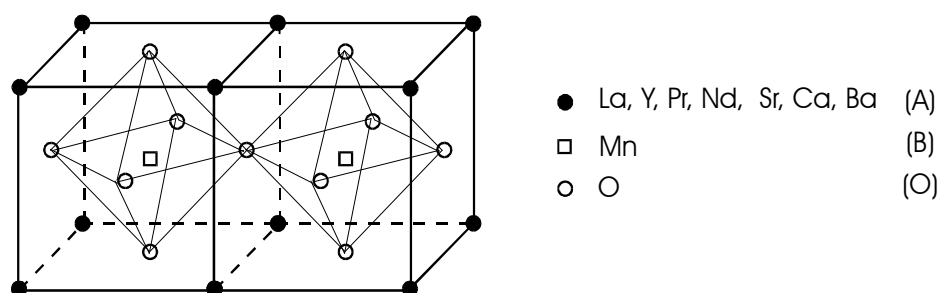
2.3 Campo magnético (0.5T)	pág. 37
2.4 Resistividad y Susceptibilidad alterna	pág. 38
2.5 Magnetización	pág. 41
<b><u>Capítulo 3:</u></b> Presentación y Discusión de Resultados en Manganitas	
3.1 Manganitas dopadas con electrones: $\text{Ca}_{1-x}(\text{Sm},\text{Y})_x\text{MnO}_3$	pág. 43
3.2 Manganitas dopadas con huecos: $\text{Ca}_{0.20-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$	pág. 50
3.2.1 Dependencia de $T_C$ con el desorden inducido por intercambio de cationes	pág. 56
3.2.2 Dependencia de $T_C$ con presión	pág. 57
3.2.3 Interpretación del modelo	pág. 60
3.3 Manganitas dopadas con huecos: Films Epitaxiales	pág. 62
3.3.1 Dependencia de $T_C$ con la presión hidrostática	pág. 62
3.3.2 Dependencia de $T_C$ con los parámetros estructurales	pág. 63
3.3.3 Dependencia de $T_C$ con la presión uniaxial	pág. 68
<b><u>Capítulo 4:</u></b> Presentación y Discusión de Resultados en Cobaltitas	
4.1 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$	pág. 71
4.2 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$	pág. 74
4.3 Discusión	pág. 74
<b><u>Capítulo 5:</u></b> Conclusiones	pág. 79
<b><u>Apéndice 1:</u></b> Publicaciones realizadas durante esta tesis	pág. 81
Publicaciones en preparación	pág. 87

---

## Capítulo 1: Introducción

### 1.1 Generalidades

La ciencia e ingeniería de materiales siempre han estado a la vanguardia de los avances tecnológicos desde la era del bronce y el acero. En la actual era de la informática el mayor interés está puesto en desarrollar materiales magnéticos más pequeños y elegantes para memorias, almacenamiento de información, procesamiento, etc.. Los materiales magnéticos pueden ser divididos en numerosas categorías dependiendo su origen y aplicaciones. Un ejemplo típico de estos materiales son los óxidos de metales de transición (OMT) con estructura de tipo perovskita (tipo  $ABO_3$ , ver **fig. 1.1**) que forman una clase muy importante desde el punto de vista de la física fundamental como así también por sus aplicaciones tecnológicas<sup>[1.1]</sup>.



**Fig. 1.1:** Estructura de un óxido de metal de transición (en este caso basado en manganeso) con red de perovskita donde ● □ ○ simbolizan iones divalentes o trivalentes; de manganeso (posición central de la celda) y de oxígeno, respectivamente. En general a esta estructura se la denomina  $ABO_3$ . Para facilitar la comprensión de la estructura se representan dos celdas contiguas.

Este tipo de compuestos también atrajo mucha atención debido a sus propiedades diversas como la ferroelectricidad en titanatos ( $BaTiO_3$  dopado)<sup>[1.2]</sup>, superconductividad de alta temperatura crítica ( $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ,  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-\delta}$ )<sup>[1.3]</sup>, magnetorresistencia colosal en manganitas ( $LaMnO_3$  dopado, por la presencia de Mn a estos compuestos se los denomina manganitas)<sup>[1.4]</sup> y superconductividad no convencional de tipo p en rutenatos ( $Sr_2RuO_4$ )<sup>[1.5]</sup>. Durante la última década, la magnetoelectrónica basada en los OMT ha emergido como una tecnología con gran viabilidad, lo que asevera que el magnetismo sigue siendo una tecnología competitiva no sólo para grabar información sino también para nuevas aplicaciones, como es el caso de la espintrónica para aplicaciones como sensores magnéticos ultrasensibles y memoria MRAM (magnetoresistive random access memory).

Así resulta que la investigación en materiales magnéticos y el entendimiento de las propiedades magnéticas tiene una gran importancia en la contribución a la tecnología de la información.

<sup>[1.1]</sup> C N R Rao y B Raveau "Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides" John Wiley and Sons, Inc (2° ed.) (1998).

<sup>[1.2]</sup> L E Cross, *Ferroelectrics* **76** 241 (1987).

<sup>[1.3]</sup> M Tinkham "Introduction to Superconductivity" McGraw Hill Book Company (1996).

<sup>[1.4]</sup> Y Tokura "Colossal Magnetoresistive Oxides" Gordon and Breach Publishers, London (2000).

<sup>[1.5]</sup> Y Maeno, H.Hashimoto, K.Yoshida, N. Fujita, J Bendnorz y F Lichtenberg, *Nature* **372** 532 (1994).



## **1.2 Magnetorresistencia y Magnetorresistencia Colosal**

La magnetorresistencia (MR) se refiere al cambio relativo de la resistividad eléctrica de un material al aplicar un campo magnético externo y se define mediante la ecuación:

$$MR\% = \left[ \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \right] \times 100, \text{ donde } \rho_H \text{ y } \rho_0 \text{ son las resistividades con y sin campo}$$

aplicado a una temperatura dada. Este cociente puede ser positivo o negativo.

Todos los metales presentan MR del orden de  $1/10^4$  para un campo aplicado de 1 T, los materiales no magnéticos como el Au también tienen MR de ese orden, pero la magnitud es más importante en el caso de metales ferromagnéticos (Fe, Co) en los que se alcanzan valores de hasta 15%.

Hacia fines de la década de 1980 se descubrió magnetorresistencia en compuestos multicapa de Co/Cu<sup>[1.6]</sup> con valores cercanos al 65%, por lo que se atribuyó el nombre de MR gigante (MRG). Poco tiempo después las manganitas (OMT con estructura de perovskita) atrajeron la atención de la comunidad científica al reportarse valores de MR cercanos al 100%<sup>[1.7]</sup> lo que desencadenó un fuerte interés en el entendimiento del origen de esta propiedad dada su potencial aplicabilidad. El valor importante de MR y siendo que el origen físico de este fenómeno fuera totalmente diferente al de la MRG, originó que a este efecto se le diera el nombre de magnetorresistencia colosal (MRC).

## **1.3 Historia de las manganitas**

Alrededor de los años 1950 Jonker y Van Santen<sup>[1.8]</sup> describieron la preparación de muestras policristalinas de las manganitas (La,Ca)MnO<sub>3</sub>, (La,Sr)MnO<sub>3</sub> y (La,Ba)MnO<sub>3</sub> y reportaron la aparición de ferromagnetismo y anomalías en la conductividad a la temperatura de Curie (T<sub>C</sub>). Algunos años más tarde Volger observó una notable disminución de la resistividad eléctrica del compuesto La<sub>0.80</sub>Sr<sub>0.20</sub>MnO<sub>3</sub> en el estado ferromagnético al aplicar campo magnético<sup>[1.9]</sup>. Siguiendo estos estudios se realizaron mediciones de calor específico, magnetización, resistividad alterna y continua, magnetorresistencia, curvas características I-V, constante dieléctrica, efecto Seebeck y Hall<sup>[1.9, 1.10]</sup> a baja temperatura.

Luego de estos trabajos pioneros, Wollan y Koehler<sup>[1.11]</sup> realizaron un estudio exhaustivo de difracción de neutrones obteniendo de este modo el primer diagrama de las estructuras magnéticas de la serie La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.

Cabe destacar que Wollan y Koehler (en 1955) fueron unos de los primeros en utilizar la técnica de scattering de neutrones para estudiar magnetismo en materiales.

De sus estudios dedujeron que además de la fase ferromagnética (FM) también estaban presentes fases antiferromagnéticas (ver **fig. 1.2**). Entre ellas el ordenamiento de espines más exóticos es el estado tipo CE que es una mezcla entre la fase C y la E (ver **fig. 1.2**). El descubrimiento del estado CE fue la primer evidencia del ordenamiento de la carga y

<sup>[1.6]</sup> G Binasch et al. Phys Rev B **39** pág. 4828 (1989), N Baibich et al. Phys Rev Lett **61** pág. 2472 (1988), S Parkin et al. Phys Rev Lett **64** pág. 2304 (1990), PM Levy Science **156** pág. 1972 (1992)

<sup>[1.7]</sup> K Chahara et al. Appl Phys Lett **63** pág. 1990 (1993), S Jin et al. Science **264** pág. 413 (1994), R von Helmoltz et al. Phys Rev Lett **71** pág. 2331 (1993).

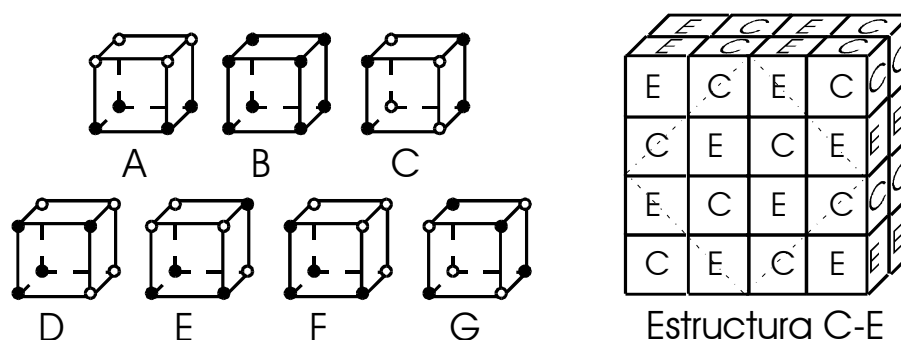
<sup>[1.8]</sup> GH Jonker y JH van Santen Physica **16** pág. 337 (1950), JH van Santen y GH Jonker Physica **16** pág. 559 (1950) y GH Jonker y JH van Santen Physica **19** pág. 120 (1953).

<sup>[1.9]</sup> J Volger, Physica **20** pág. 49 (1954)

<sup>[1.10]</sup> GH Jonker Physica **20** pág. 1118 (1954).

<sup>[1.11]</sup> EO Wollan y WC Koehler, Phys. Rev. **100** pág. 545 (1955).

la tendencia a la formación de fases mixtas (también llamado separación de fases) en manganitas.



**Fig. 1.2:** Esquema de las estructuras magnéticas propuestas por Wollan y Koehler. Se simboliza con ● ○ los iones con espines orientados hacia arriba y abajo respectivamente. Reproducido de [1.11].

Diez años después, otro progreso importante corresponde al crecimiento de un cristal de algunos milímetros de longitud de otro compuesto muy interesante como es el  $(\text{La,Pb})\text{MnO}_3$ , dado que presenta una  $T_C$  superior a la temperatura ambiente<sup>[1.12]</sup>. Hacia finales de la década de 1970 Jirak et al.<sup>[1.13]</sup> y Polert et al.<sup>[1.14]</sup> estudiaron la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de otra manganita muy popular,  $(\text{Pr,Ca})\text{MnO}_3$ , mediante las técnicas de difracción de rayos X y neutrones poniendo de manifiesto que la fase de orden de carga presentaba características completamente diferentes a la fase ferromagnética de otras manganitas.

El estallido de la actividad científica en manganitas comenzó en la década de 1990 por el descubrimiento de magnetorresistencia con valores muy superiores a los que se observaba en compuestos con GMR. Kuster et al.<sup>[1.15]</sup> en 1989 revelaron el mayor efecto de MR en muestras policristalinas de  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ , von Helmholtz et al.<sup>[1.7]</sup> en 1993 observaron MR a temperatura ambiente en films delgados de  $\text{La}_{0.66}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ , resultados similares fueron obtenidos en films también por Chahara et al.<sup>[1.7]</sup> en  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  y por Ju et al.<sup>[1.16]</sup> en  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Un momento definitivamente crucial en el campo de las manganitas corresponde al año 1994 cuando Jin et al.<sup>[1.7]</sup> reportaron valores de MR en films de  $\text{La}_{0.66}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  a 200K de 99.933% y 99.999% a 77K. Este valor de MR corresponde a cambios en la resistividad al aplicar campo magnético de alrededor de tres órdenes de magnitud. Valores similares de MR fueron obtenidos por Xiong et al.<sup>[1.17]</sup> en  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  a 60K y en presencia de campo magnético de 8T.

Estos estudios permitieron llegar a la obvia conclusión que las manganitas eran una potencial alternativa de los sistemas con MRG para las aplicaciones basadas en el magnetismo.

[1.12] R Moorish, B Evans, J Eaton y L Leung Can J Phys **47** pág. 2691 (1969). L Leung, A Moorish y C Searle *ibid.* **47** pág. 2697. C Searle y S Wang *ibid.* **47** pág. 2703 (1969); *ibid.* **48** pág. 2023 (1970).

[1.13] Z Jirak, S Vratislav y J Zajicek, Phys Stat Sol(a) **52** K39 (1979).

[1.14] E Pollert, S Krupicka y E Kuzmicova J Phys Chem Solids **43** pág. 1137 (1982).

[1.15] RM Kusters, DA Singleton, DA Keen, R McGreevy y W Hayes Physica **115B** pág. 362 (1989).

[1.16] HL Ju, C Kwon, Q Li, RL Green y T Venkatesan, Appl Phys Lett **65** pág. 2108 (1994).

[1.17] G Xiong, Q Li, H Ju, S Bhagat, S Lofland, R Green y T Venkatesan, Appl Phys Lett **67** pág. 3031 (1995).

## 1.4 Características principales de las manganitas

### 1.4.1 Estructura cristalina

Las propiedades características de las manganitas, como la MRC y la fuerte correlación entre la estructura cristalina y las fases magnéticas y electrónicas, pueden ser atribuidas a la proporción entre los iones  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$ . Estos compuestos cristalizan en una estructura de tipo perovskita  $AMnO_3$ , (ver **fig. 1.1** y **1.3**) con fórmula general  $T_{1-x}D_xMnO_3$ , donde T es un lantánido trivalente (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Y, etc) y D un catión divalente (como tierras alcalinas, Ca, Ba, Sr). En la estructura perovskita los átomos divalentes y trivalentes ocupan los sitios de una red cúbica simple (sitio A de la perovskita), el Mn el centro del red cúbica (sitio B de la perovskita) y los oxígenos el centro de las caras, formando octaedros  $MnO_6$ .

En todos estos compuestos el O se encuentre en estado de valencia  $O^{2-}$ , el ion trivalente en valencia  $T^{3+}$ , mientras que la proporción del ion divalente (“x”) regula la fracción relativa de  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$  en el compuesto (x=1 corresponde a todos los Mn en estado  $Mn^{4+}$  y x=0 a  $Mn^{3+}$ ). En general los óxidos de valencia mixta pueden ser vistos como una solución sólida entre los compuestos extremos,  $TMnO_3$  y  $DMnO_3$ . Los compuestos extremos son antiferromagnéticos y aislantes; por ej.  $LaMnO_3$  presenta antiferromagnetismo tipo A y  $CaMnO_3$  tipo  $G^{[1.11]}$ . Dopajes intermedios ( $0 < x < 1$ ) del ion divalente generan estados de valencia mixtas en Mn, es decir  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  de manera de neutralizar la carga del sistema, por ej.  $La_{1-x}^{+3}Ca_x^{+2}Mn_{1-x}^{+3}Mn_x^{+4}O_3$ . El estado de valencia mixta también puede ser logrado mediante la variación del contenido de oxígeno.

El dopaje con átomos diferentes genera distorsión en la estructura debido a los diferentes tamaños de los cationes, provocando que los octaedros de oxígeno puedan: estirarse a lo largo de una de sus diagonales y comprimirse en las dirección perpendiculares (deformación Jahn-Teller), presentar rotaciones tanto axiales como azimutales (en la estructura ideal el ángulo entre dos Mn sucesivos (Mn-O-Mn) es de  $180^\circ$ , el apartamiento de este valor se lo llama ángulo de tilting), como así también ordenarse de manera particular a lo largo de la estructura perovskita formando redes con simetría romboédrica u ortorrómbica (ver **fig. 1.3**).

La distorsión de la estructura perovskita de tipo  $AMnO_3$  está gobernada por el factor de tolerancia de Goldsmith “t” que mide el grado de desviación respecto de la simetría cúbica ( $t=1$ ) y se define como:

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{Mn-O}} = \frac{\langle r_A \rangle + r_0}{\sqrt{2} (\langle r_{Mn} \rangle + r_0)}$$

donde  $d_{A-O}$  es la distancia entre el ion que ocupa el sitio A de la estructura y el oxígeno más cercano (es decir  $\langle r_A \rangle + r_0$ ) y  $d_{Mn-O}$  es la distancia entre un Mn y el O más cercano.

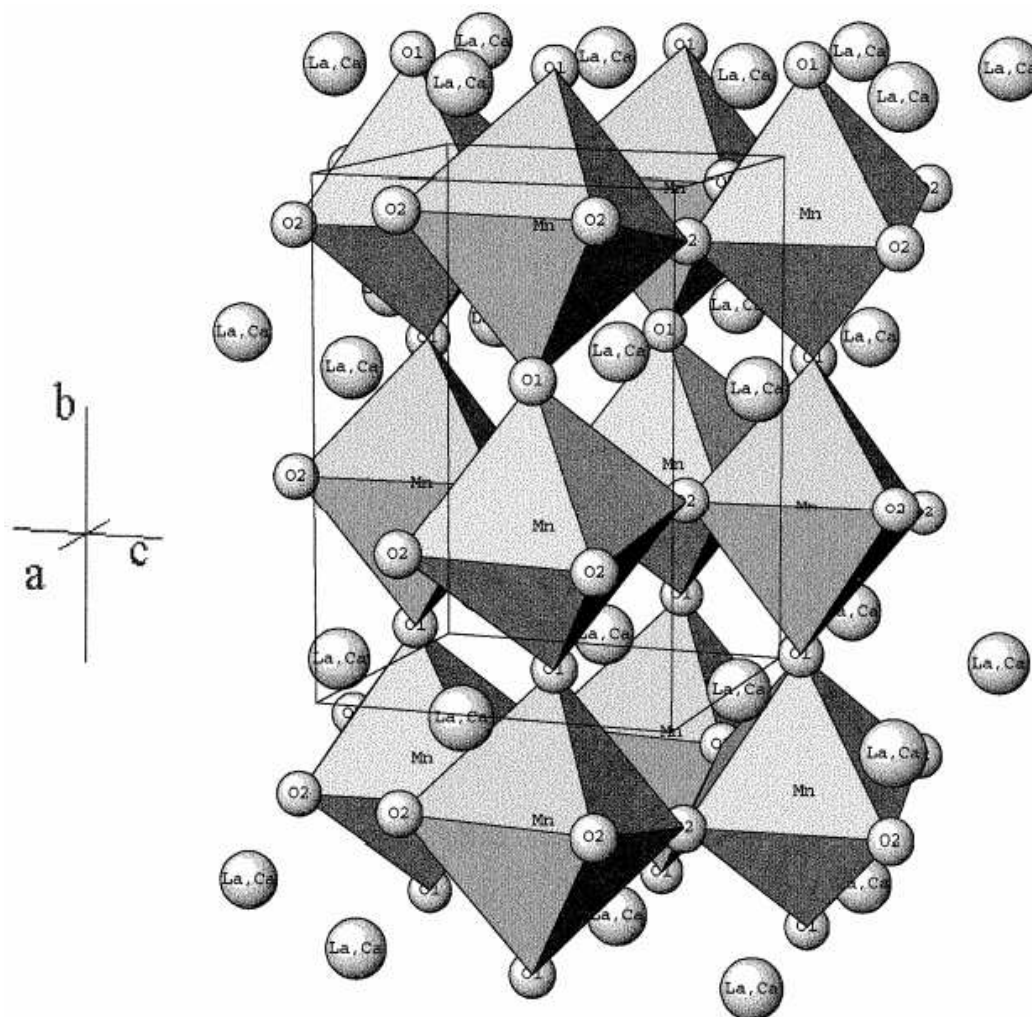
Estas distancias son calculadas realizando la suma de los radios iónicos para coordinación 9 o 12 en el caso de los cationes del sitio A y coordinación 6 para el Mn<sup>[1.18]</sup>.

Como es de esperarse las distancias interatómicas dependen de la temperatura y la presión. Pero el enlace A-O, en general tiene un coeficiente de expansión térmica mayor y es más compresible que el enlace Mn-O, lo que induce que  $dt/dT > 0$  y  $dt/dP < 0$ .

En el caso que el átomo que ocupa el sitio A sea pequeño, los oxígenos tienden a desplazarse hacia el centro de la celda, reduciendo  $d_{A-O}$  e induciendo una disminución

[1.18]R.D.Shannon, Acta Cryst. A **32**, pág. 751 (1976).

del factor de tolerancia,  $t < 1$ , y aumentando el ángulo de tilting. En general para valores de  $t$  en el rango  $0.8 < t < 1.1$  la estructura de perovskita es estable.



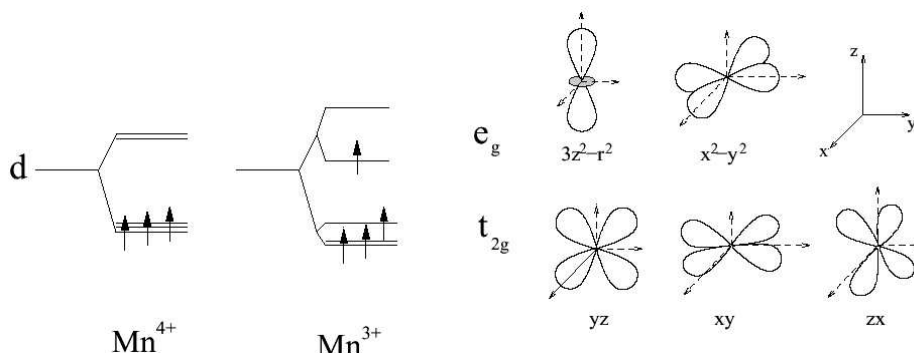
**Fig. 1.3:** Estructura cristalina del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Se puede observar la rotación de los octaedros  $\text{MnO}_6$  que genera que la simetría de la red sea ortorrómbica y no cúbica como es en el caso de la perovskita ideal. Figura reproducida de la referencia [1.19].

### **1.4.2 Estructura electrónica**

Para describir más en detalle las propiedades de las manganitas, es necesario presentar ciertas ideas básicas acerca de la fenomenología que involucra a los orbitales  $d$  relevantes en los óxidos de Mn. Los iones de Mn tienen la capa  $d$  incompleta (su configuración electrónica es:  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ ). Dado que la valencia del Mn en las manganitas dopadas es  $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$  la configuración electrónica será  $[\text{Ar}] 3d^4$  o  $[\text{Ar}] 3d^3$ , respectivamente. De acuerdo a las reglas de Hund, todos los electrones no apareados en la capa  $d$  tienen sus espines paralelos entre sí, por lo tanto solo los cinco estados del nivel  $d$  correspondiente al espín mayoritario serán accesibles. En un átomo o ion aislado los orbitales  $3d$  están degenerados y con multiplicidad cinco. Pero, en el entorno de la red cúbica se desdoblán en dos: tres estados de energías menores

[1.19] G.M.Gross, R.B.Praus, B.Leibold y H-U Habermeier, Appl. Surf. Sci. **138-139** pág. 117 (1999)

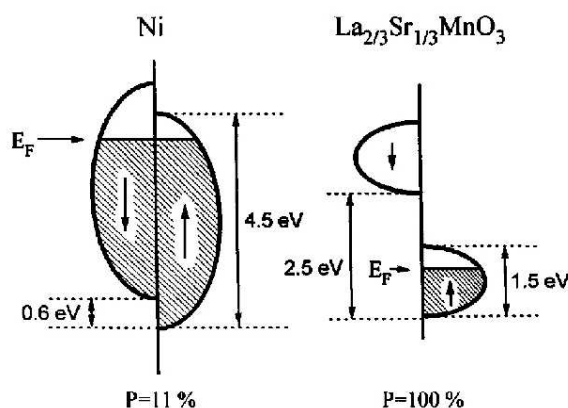
( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) usualmente denominados “ $t_{2g}$ ” y otros dos de energías superiores ( $d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$ ) llamados “ $e_g$ ” (ver **fig. 1.4**). Los niveles  $t_{2g}$  tienen energía menor que los  $e_g$  dado que estos últimos están alineados paralelos a los orbitales  $p$  del oxígeno lo que incrementa la repulsión coulombiana. La separación es de aproximadamente 1eV.



**Fig. 1.4:** Diagrama del desdoblamiento de los niveles  $d$  del Mn y sus respectivas distribuciones espaciales. La separación de niveles debida al campo cristalino es de 1eV aproximadamente. El desdoblamiento del nivel  $e_g$  en el  $Mn^{3+}$  se debe a la distorsión Jahn-Teller y es de alrededor de 0.25eV. Esta deformación también separa los estados  $t_{2g}$  pero no tiene relevancia alguna para la conducción dado que los electrones que los ocupan están localizados. Solo se presentan los niveles correspondientes al espín mayoritario dado que los minoritarios tienen energías mucho mayores (varios eV) debido a las reglas de Hund.

El  $Mn^{4+}$  presenta tres electrones en la capa  $d$ , que por acoplamiento de Hund poblarán el nivel  $t_{2g}$  formando un estado de espín  $S=3/2$  localizado, mientras que los dos niveles  $e_g$  permanecen deshabitados. En el caso del  $Mn^{3+}$  que cuenta con un electrón extra, se poblará uno de los estados  $e_g$  y por ende tendrá un espín  $S=2$  (ver **fig. 1.4**). Los estados  $e_g$  son los niveles activos en la conducción dado que se hibridizan con los orbitales  $p$  del oxígeno constituyendo la banda de conducción. El ancho de esta banda depende del solapamiento de las funciones de onda  $e_g$  del Mn y  $p$  del O.

Los estados de espín minoritario (antiparalelo) tienen energías mucho mayores (varios eV) lo que implica que los estados accesibles en la conducción corresponde a los espines mayoritarios. Esta es la razón por la cual a las manganitas se las denomina semi-metal (ver **fig. 1.5**).

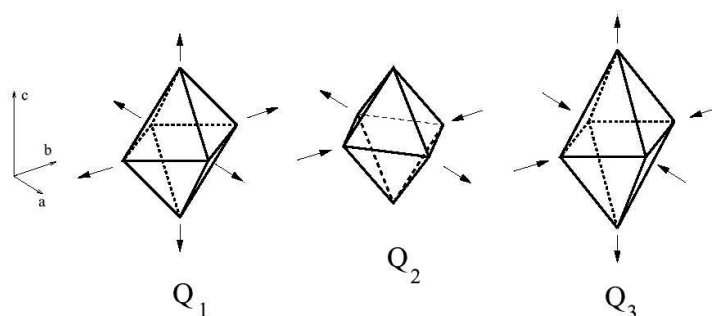


**Fig. 1.5:** Representación esquemática de la densidad de estados para un metal ferromagnético (Ni) y para un semi-metal ( $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ). La característica más interesante de las manganitas es que presentan los niveles de energía correspondiente al espín mayoritario bien separado de los niveles del minoritario, por lo tanto solo un canal de espín participa en la conducción, de ahí el nombre de semi-metales. Reproducido de referencia<sup>[1,20]</sup>.

[1,20] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong y B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. 77 pág. 2041 (1996).

La concentración de huecos en la banda  $e_g$  es  $x$ , para  $x < 0.5$  los portadores son huecos, mientras que para  $x > 0.5$  los portadores son electrones con concentración  $1-x$ , tal como fue determinado por mediciones de efecto Hall y poder termoeléctrico<sup>[1,21]</sup>.

El hecho que el tamaño del ion  $Mn^{3+}$  sea mayor que el  $Mn^{4+}$  (del orden de 30%) induce una distorsión en la estructura y una distribución de octaedros grandes y chicos. Estas deformaciones de los octaedros (modos Jahn-Teller) implican cambios locales en las distancias Mn-Mn y están asociadas con el desdoblamiento de los niveles  $e_g$  cuando el ion  $Mn^{3+}$  esté involucrado. El tipo de deformación (ver **fig. 1.6**) determinará en cada caso en particular cual será el nivel de menor energía. Esta interacción entre los modos Jahn-Teller y los orbitales se denomina Jahn-Teller cooperativo. Por lo tanto, los portadores se moverán a lo largo del sistema con la distorsión de la red asociada, que se conoce como polarones estructurales (lattice polarons).



**Fig. 1.6:** Modos de la distorsión Jahn-Teller de los octaedros  $MnO_6$ . Los modos Q2 y Q3 están asociados con la ruptura de la degeneración de los niveles  $e_g$  del  $Mn^{3+}$ . Q1 se lo denomina modo respiratorio y está relacionado con la diferencia de tamaño de los iones  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$ .

Las deformaciones de la red pueden ser estáticas o dinámicas. Cuando los portadores tienen cierta movilidad, la distribución de los  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  es aleatoria y cambia con el tiempo, por lo que es necesario tener en cuenta las vibraciones de la red, es decir el acoplamiento electrón-fonón. En el caso en que el ancho de banda sea pequeño, la deformación de la red induce localización lo que da origen al ordenamiento de la carga. Esto es lo que se entiende por distorsión Jahn-Teller estática.

### 1.4.3 Diagrama de fases

El diagrama de fases de las manganitas dopadas es excepcionalmente rico por su variedad de fases tanto magnéticas, estructurales, como así también desde el punto de vista de las propiedades de transporte.

Desde el renacimiento del estudio de las manganitas en la década del 90, un considerable esfuerzo fue dedicado al estudio del  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , un material que es considerado representante de los óxidos de manganeso con ancho de banda electrónico grande. Esto se debe a que en este compuesto el hopping en la banda  $e_g$  es mayor que en otras manganitas como consecuencia del radio iónico de los iones involucrados en la composición química ( $r_{La} \sim 1.18 \text{ \AA}$  y  $r_{Sr} \sim 1.31 \text{ \AA}$ ). Es importante remarcar que la sustitución de La por Sr sólo puede alcanzar valores inferiores a 0.6, ya que por encima de éste no se logran muestras con una única fase. Dentro de este rango de estabilidad se da una gran variación en el transporte pasando de aislante para  $x < 0.15$  a metálico para

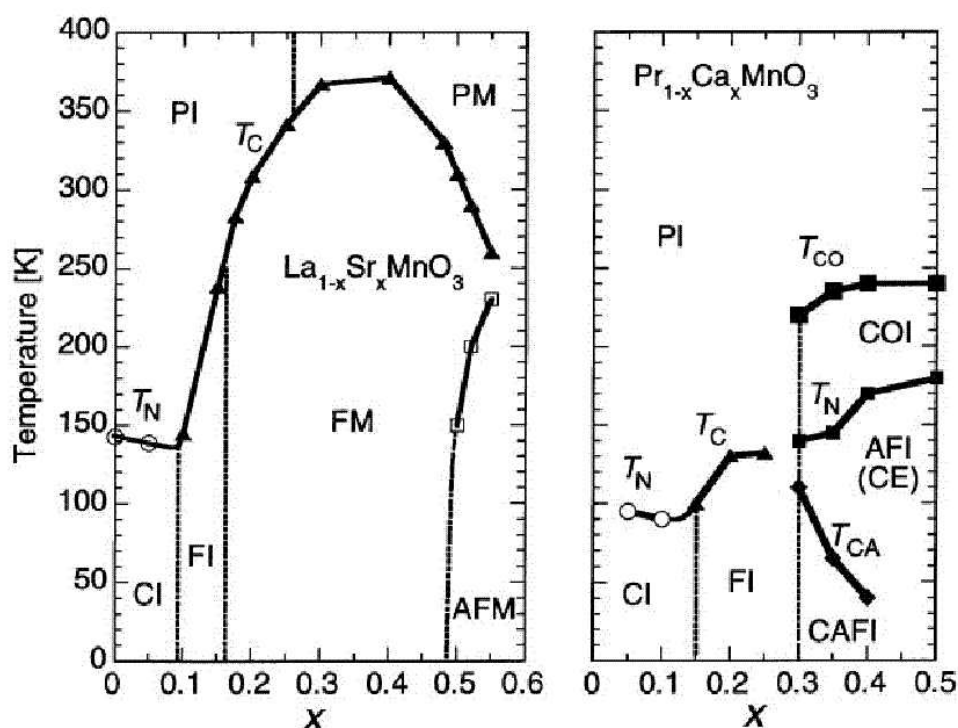
<sup>[1,21]</sup> P. Matl et al., Phys. Rev. B **57** pág. 10248 (1998); G. Jakob et al., Phys. Rev. B **57** pág. 10252 (1998).

S.H. Chun et al., Phys. Rev. B **59** pág. 11155 (1999).

$x > 0.15$ . La temperatura a la que se da la transición ferromagnética ( $T_C$ ) depende del dopaje, pero para  $x > 0.10$  supera los 250K lo que favorece sus chances para futuras aplicaciones.

Teniendo en cuenta las mediciones de transporte y de magnetización<sup>[1.22, 1.23, 1.24]</sup> se obtuvo su diagrama de fase, que se presenta en la **fig. 1.7**. En este diagrama se observa la existencia de tres fases distintas en el rango de bajas temperaturas: aislante de espín cantedo, aislante ferromagnética y metálica ferromagnética. Esta última es la fase predominante. Por otro lado, en la región de alta temperatura se pueden distinguir una región paramagnética aislante y otra paramagnética metálica. La presencia de la fase aislante a alta temperatura (para  $x < 0.30$ ) es una característica inesperada de una fase paramagnética, ya que al disminuir la temperatura se transforma en metálica.

Acompañando la transición aislante-metálica a bajas temperaturas se da también una transición estructural, de ortorrómbica ( $x < 0.175$ ) a romboédrica ( $x > 0.175$ ) que presenta dependencia con campo magnético<sup>[1.25]</sup>. Estudios realizados en estos compuestos muestran que el efecto de magnetorresistencia es máximo en la región que corresponde al pasaje de comportamiento aislante a metálico<sup>[1.26]</sup>. Un aspecto importante de los resultados mencionados en esos estudios es que el efecto de MR es máximo para la  $T_C$  más baja, que lleva a un estado ferromagnético metálico.



**Fig. 1.7:** Diagramas de fases correspondiente a los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  y  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Los estados son: paramagnético aislante (PI), paramagnético metálico (PM), aislante cantedo (CI), ferromagnético aislante y metálico (FI y FM), antiferromagnético aislante y metálico (AFM y AFI), orden de carga aislante (COI) antiferromagnético aislante cantedo (CAFI). Reproducido de la referencia [1.27].

[1.22] Urushibara A., et al., Phys. Rev. B **51** pág. 14103 (1995).

[1.23] Kuwhara H., et al., Science **270** pág. 961 (1995).

[1.24] Mahendiran R., et al., Appl. Phys. Lett. **66** pág. 233 (1995).

[1.25] Asamitsu A., et al., Nature **373** pág. 407 (1995).

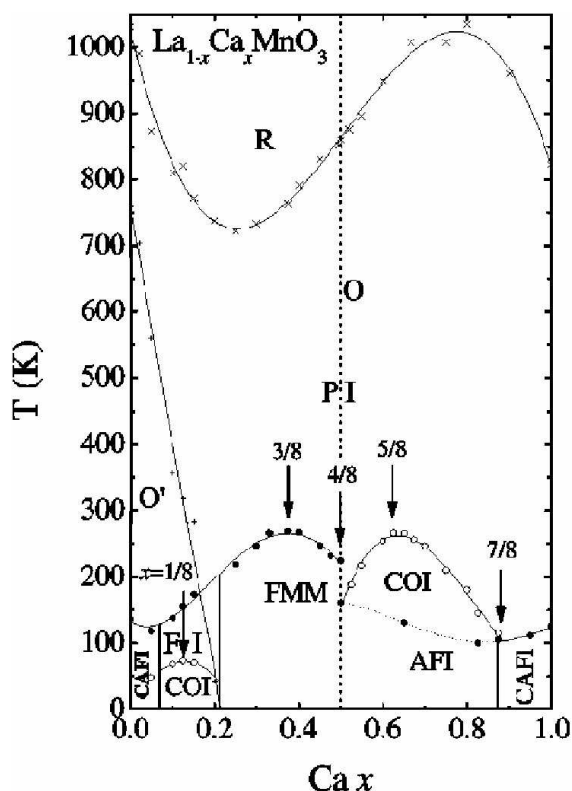
[1.26] Tokura Y., et al., J. Phys. Soc. Jpn. **63** pág. 3931 (1994).

[1.27] Y. Tokura, Y. Tomioka, J. Magn. Magn. Mater. **200** pág 1 (1999).

Desde los trabajos pioneros de Jonker y Van Santen<sup>[1.8]</sup> el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ha sido sin lugar a dudas el más estudiado. Es considerado una manganita con ancho de banda intermedio dado que los radios iónicos de los iones que lo componen son similares ( $r_{\text{Ca}} \sim 1.18\text{\AA}$ ;  $r_{\text{La}} \sim 1.216\text{\AA}$ ) y por ende en todo el rango de dopaje se establece una solución sólida entre las composiciones madres ( $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{CaMnO}_3$ ). Además la estructura cristalina tiene simetría ortorrómbica por debajo de  $\sim 700\text{K}$  para todas las composiciones, característica que la distingue de otras manganitas.

El diagrama de fases es muy similar al que se presentó en el caso de dopaje con Sr, especialmente en la región con  $x < 0.5$ . La región de alta temperatura también presenta un estado paramagnético aislante, y la fase ferromagnética sólo ocupa una fracción del diagrama correspondiente a  $0.2 < x < 0.5$ . Para este rango de dopaje la transición ferromagnética se puede definir por las anomalías en la resistividad, y se ha mostrado que la temperatura asociada se desplaza hacia valores superiores bajo la aplicación de campo magnético. En este rango de dopaje es donde se comienza a observar el efecto de MRC.

En la región con  $x > 0.5$  domina una fase de orden de carga, ya descrita por Wollan y Koehler<sup>[1.11]</sup>. Ramirez et al.<sup>[1.28]</sup> encontraron evidencias de una transición adicional para una temperatura de aproximadamente  $170\text{K}$  que fue asociada a un estado antiferromagnético. Además, los resultados de sus estudios fueron atribuidos a la existencia de un fuerte acoplamiento electrón-fonón.



**Fig. 1.8:** Diagrama de fase correspondiente al compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Los estados son: paramagnético aislante (PI), antiferromagnético aislante (AFI), ferromagnético aislante (FI), ferromagnético metálico (FMM) orden de carga aislante (COI) y antiferromagnético aislante canted (CAFI). Reproducido de la ref. [1.29].

<sup>[1.28]</sup> A. P. Ramirez, et al., Phys. Rev. Lett. **76** pág. 3188 (1996).

<sup>[1.29]</sup> K. H. Kim, M. Uehara, V. Kiryukhin y S-W. Cheong, cond-mat 0212113.



Es preciso remarcar la presencia de comportamientos bien definidos para concentraciones commensuradas  $x=N/8$ , con  $N=1, 3, 4, 5$  y  $7$ . La  $T_C$  es máxima para  $x=3/8$ , tal como ocurre en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , mientras que la temperatura a la que ocurre la transición de orden de carga presenta un valor máximo en  $x=5/8$ . El compuesto en  $x=4/8=1/2$  presenta una transición ferromagnética primero y luego simultáneamente una transición antiferromagnética y de orden de carga. Un comportamiento similar con dos transiciones se da para  $x=1/8$  donde el estado de orden de carga es más robusto. En tanto que en el otro extremo del diagrama también existe un marcado cambio de fase, en  $x=7/8$ , a partir del cual el orden de carga desaparece en un estado mixto: ferromagnético metálico - antiferromagnético para  $x>7/8$ .

En cuanto a la simetría electrón-hueco del diagrama de fase, en primer lugar se puede observar que para la región con dopaje de huecos,  $1/8 < x < 4/8$ , predomina el ferromagnetismo, en tanto que la zona de electrones presenta orden de carga a baja temperatura. Más aún, para concentraciones de huecos menores a  $1/8$  ( $0 < x < 1/8$ ) el estado ferromagnético es más pronunciado si se compara con el otro extremo del diagrama de fase. En general, en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  los huecos tienden a inducir metalicidad junto con ferromagnetismo, en tanto los electrones son susceptibles a la localización de la carga.

Como fue mencionado anteriormente, ciertas manganitas como  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  o  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , presentan ancho de banda electrónico más angosto que otros materiales, como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  por ejemplo. En este parágrafo se hará una descripción del compuesto  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , cuyo diagrama de fase se presenta a continuación (ver **fig. 1.7**).

Esta serie de compuestos presenta un estado de orden de carga particularmente estable para  $x>0.30$  y es importante remarcar que no hay evidencia de una fase ferromagnética metálica estable sin campo magnético aplicado<sup>[1.30]</sup>. En cambio se da un estado ferromagnético aislante para  $0.15 < x < 0.30$ . De las mediciones de resistividad en función de temperatura se deducen una sucesión de transiciones a un estado de orden de carga, a un antiferromagnético aislante y por último a una fase antiferromagnética canteda<sup>[1.31]</sup>. Claramente el compuesto  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  tiene un comportamiento no trivial que alienta la búsqueda de nuevos modelos teóricos para describir los óxidos de manganeso. Además el enorme efecto de la MRC pone de manifiesto la importancia de la competencia entre el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo.

## **1.5 Modelos**

### **1.5.1 Doble Intercambio**

Poco tiempo después que Jonker y Van Santen<sup>[1.8]</sup> descubrieran la estrecha correlación entre el ferromagnetismo y la conducción metálica en las manganitas, Zener propuso<sup>[1.32]</sup> una explicación cualitativa que aún en nuestros días sigue siendo el punto de partida para el entendimiento de las propiedades de estos materiales. Consideró la interacción ferromagnética como un acoplamiento indirecto entre los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  mediado por un electrón de conducción del oxígeno (ver **fig. 1.9**). Consideró que el acoplamiento intra-atómico de Hund es grande y que los portadores de carga no cambian su orientación de espín al saltar de un ion al siguiente. Por ende las

<sup>[1.30]</sup> Z. Jirak, et al., J. Mag. Mater. **53** pág. 153 (1985).

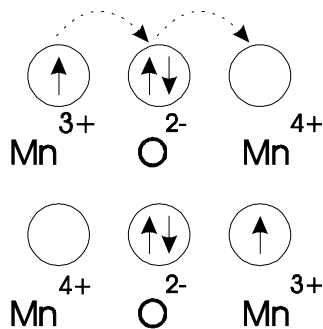
<sup>[1.31]</sup> Tomioka Y., et al., Phys. Rev. B **53** pág. R1689 (1996).

<sup>[1.32]</sup> C. Zener, Phys. Rev. **81** pág. 440 (1951); *ibid.* **82** pág. 403 (1951).

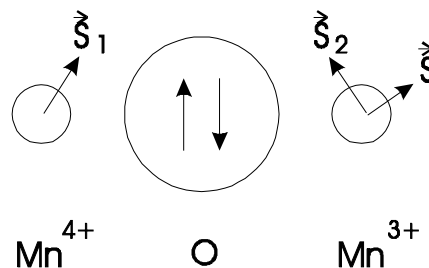
configuraciones  $\psi_1 = Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$  y  $\psi_2 = Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$  son degeneradas lo que induce la deslocalización del hueco del  $Mn^{4+}$  o del electrón del  $Mn^{3+}$ . Una condición necesaria para que ocurra esta degeneración de niveles (y por ende la conducción metálica) es que los espines de los niveles  $t_{2g}$ , estén alineados paralelamente. La transferencia del electrón se da simultáneamente del  $Mn^{3+}$  al  $O^{2-}$  y del  $O^{2-}$  al  $Mn^{4+}$  (de aquí deriva el nombre de Doble Intercambio (DE)), este proceso es una transferencia de carga real e involucra el solapamiento de las funciones de onda entre el Mn y el O. Teniendo en cuenta el acoplamiento de Hund, el elemento de la matriz de transferencia tendrá un valor finito siempre y cuando los espines de los electrones de los niveles  $t_{2g}$  del Mn estén alineados ferromagnéticamente. De aquí se deduce que hay estrecha relación entre conducción y ferromagnetismo.

Zener realizó una estimación de la conductividad eléctrica basado en las relaciones de Einstein y la constante de difusión de un hueco situado en un sitio de  $Mn^{4+}$ , obteniendo  $\sigma \approx \frac{x e^2}{a h} \left( \frac{T_c}{T} \right)$ , donde  $e$  es la carga del electrón,  $h$  la constante de Planck,  $T_c$  la temperatura del transición ferromagnética y  $a$  un parámetro de red o la distancia Mn-Mn.

El modelo de Zener está basado en que las manganitas son homogéneas, sin ninguna coexistencia de clusters o fases que compitan.



**Fig. 1.9:** Esquema del modelo de Doble Intercambio propuesto por Zener, que relaciona dos Mn y un O.



**Fig. 1.10:** Esquema del modelo propuesto por Anderson y Hasegawa, donde se considera que los espines de los Mn no estén necesariamente alineados

En 1955 Anderson y Hasegawa<sup>[1.33]</sup> modificaron el argumento de Zener, al tratar cada espín del núcleo del Mn clásicamente y el electrón itinerante mediante la mecánica cuántica. Ellos mostraron que el elemento de matriz efectivo de salto está dado por  $t_{ef} = t_o \cos(\theta/2)$ , donde  $t_o$  es la integral de salto para espines paralelos que solo depende de las funciones de onda espaciales y  $\theta$  el ángulo entre los espines del núcleo de los Mn que participan en la transferencia del electrón (ver **fig. 1.10**). De este resultado se puede observar claramente que si  $\theta = 0$  (ordenamiento ferromagnético de espines) el hopping es máximo; mientras que si  $\theta = 180^\circ$  (ordenamiento antiferromagnético), el hopping se cancela.

Algunos años más tarde, de Gennes<sup>[1.34]</sup> retoma el problema pero bajo una descripción tipo campo medio, tratando el doble intercambio en presencia de una matriz antiferromagnética. Formuló este modelo para una red y derivó en un modelo de bandas para el movimiento de huecos. Consideró un material formado por planos, con N iones

<sup>[1.33]</sup> P.W. Anderson y H. Hasegawa, Phys. Rev. **100** pág. 675 (1955)

<sup>[1.34]</sup> P. G. deGennes, Phys. Rev. **118** pág. 141 (1960)

magnéticos por unidad de volumen, cada espín  $S$  acoplado ferromagnéticamente con sus  $Z'$  vecinos del mismo plano mediante una constante de interacción  $J'$ , mientras que con los  $Z$  vecinos de planos adyacentes la interacción es antiferromagnética con energía  $J$ .

Mediante este modelo predijo que a niveles de dopaje bajo, hay una competencia entre las interacciones de superintercambio antiferromagnética y de doble intercambio ferromagnética que conduce a estados de espín cantedos. Esta idea en la actualidad está siendo reemplazada por la imagen de separación de fases dado que gran cantidad de estudios así lo han puesto de manifiesto. También consideró la localización de los portadores de carga, lo que genera distorsiones locales en la red de espín, es decir introdujo el concepto de polarones magnéticos.

Otro estudio teórico de gran relevancia fue realizado por Goodenough<sup>[1.35]</sup> dedicado al análisis de los ordenamientos orbitales, de carga y espín en la región no ferromagnética del diagrama de fase del  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .

A principios de la década de 1970, Kubo y Ohata<sup>[1.36]</sup> realizaron un tratamiento, completamente basado en la mecánica cuántica, tipo campo medio de ferromagnetos metálicos con interacción de doble intercambio. Calcularon un diagrama de fase magnético, resistividades y magnetorresistencia. Sus resultados mostraron una transición ferro-paramagnética ( $T_C$ ), acompañada por un cambio en la dependencia de la resistencia con la temperatura y una divergencia en la magnetorresistencia. Los cálculos de la resistividad a baja temperatura indicaban una dependencia tipo  $T^{9/2}$ . Sin embargo, este comportamiento y el valor constante de la resistividad para  $T > T_C$  no se condice con los resultados experimentales.

## **1.5.2 Acoplamiento electrón-fonón**

Como se mencionó en la sección anterior, el modelo de doble intercambio y las teorías surgidas posteriormente pueden explicar solo cuantitativamente las propiedades de las manganitas. Algunas de las limitaciones de este modelo son: sobrestima el valor de  $T_C$ , no describe el efecto de MR colosal, subestima el valor de resistividad en la región paramagnética por varios órdenes de magnitud, no predice ni la existencia de fases antiferromagnéticas, con orden de carga y orbital, ni las tendencias a la separación de fases, y tampoco el fuerte acoplamiento con la red cristalina, observaciones que fueron evidenciadas experimentalmente.

Esto indujo a Millis, Littlewood y Shraiman<sup>[1.37]</sup> a incorporar la idea que el modelo de DI es insuficiente para explicar la resistividad del  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Sus fundamentos se basaron en que la estimación de  $T_C$  usando únicamente el modelo de DI era un orden de magnitud mayor que la experimental. Simulaciones incorporando fluctuaciones de espín, predicen un comportamiento de la resistividad para  $T < T_C$  y valores positivos de MR para  $T > T_C$  que se contradice con los experimentos. Por lo tanto los autores aseguran la necesidad de considerar el acoplamiento electrón-fonón debido a distorsiones Jahn-Teller dinámicas, como una pieza importante, junto con el DI, para explicar las fases magnéticas, los valores de resistividad y de  $T_C$ , y el importante efecto de MR en manganitas.

---

[1.35] J.B. Goodenough, Phys. Rev. **100** pág. 564 (1955)

[1.36] K Kubo y N Ohata, J Phys Soc Jap **33** pág. 21 (1972).

[1.37] A Millis, P Littlewood y B Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74** pág. 5144 (1995)

Este trabajo marcó una nueva etapa en el estudio de la MRC mediante la incorporación de nuevos conceptos como las inestabilidades Jahn-Teller estáticas y dinámicas, los polarones Jahn-Teller, bipolarones, etc.

Hay otras teorías y modelos (Modelo vibracional de Goodenough<sup>[1.38]</sup>, Modelo de bipolarones de Alexandrov<sup>[1.39]</sup>, Teoría de impurezas magnéticas de Nagaev<sup>[1.40]</sup>, etc) que explican algunos aspectos particulares de las manganitas dopadas pero todavía está faltando una teoría satisfactoria que permita explicar más ampliamente las propiedades de estos materiales.

### **1.5.3 Polarones**

En los primeros estudios experimentales en manganitas se observaron propiedades inesperadas a alta temperatura que fueron atribuidas a efectos no intrínsecos de estos materiales, como defectos, desorden cristalino, bordes de grano e impurezas. Posteriormente, con el desarrollo de las técnicas de síntesis que permitieron obtener films de muy buena calidad y cristales de tamaños importantes, quedó en evidencia que el comportamiento reportado es intrínseco y se debe a la localización de los portadores de carga en polarones chicos<sup>[1.41,1.42]</sup>. A estos polarones también se los llama polarones de Holstein<sup>[1.43]</sup> dado que él mismo fue quien discutió por primera vez la formación y las propiedades de transporte de portadores para los que la localización en distorsiones de la red cristalina se ve favorecida energéticamente. Este proceso de localización es una consecuencia del fuerte acoplamiento electrón-fonón acentuado por la deformación Jahn-Teller que tiene lugar en los  $Mn^{3+}$ , y es en el rango de alta temperatura donde se manifiesta claramente dado que las correlaciones magnéticas son despreciables respecto de las interacciones entre los portadores y la red.

De esta discusión resulta evidente que en las manganitas con baja concentración de  $Mn^{3+}$  (aquellas dopadas con electrones) los efectos asociados a los polarones chicos serán disminuidos dado que el acoplamiento Jahn-Teller no es predominante, por lo que se considera que en este caso los portadores son polarones grandes o de Fröhlich<sup>[1.44]</sup>. La imagen de un polarón chico es la de un electrón en la banda de conducción de un cristal iónico que deforma el entorno que lo rodea, que en el caso de un polarón de Fröhlich puede ser encontrado en cualquier sitio de la red. El electrón que forma parte de un polarón grande se transformaría en un electrón de Bloch si se despreciara la distorsión inducida y se considerara la red estática. El modelo de Fröhlich está basado en que la longitud de onda de De Broglie del electrón es mucho mayor que la separación entre iones, por lo tanto la red discreta puede ser considerada un continuo. Posteriormente al desarrollo de la teoría de Fröhlich en el rango de acoplamiento débil, importantes desarrollos fueron realizados por Lee, Low y Pines<sup>[1.45]</sup> para extender esta teoría al rango de acoplamiento intermedio. El siguiente paso importante en el progreso de la

<sup>[1.38]</sup> J Goodenough, J Appl Phys **81** pág. 5330 (1997); *ibid.* Aust J Phys **52** pág. 155 (1999).

<sup>[1.39]</sup> A Alexandrov and A Bratkovsky Phys Rev Lett **82** pág. 141 (1999); *ibid* J Phys: Condens Matter **11** pág. 1989 (1999); *ibid.* Phys Rev B **60** pág. 6215 (1999).

<sup>[1.40]</sup> E L Nagaev Usp Fiz Nauk **166** pág. 833 (1996).

<sup>[1.41]</sup> M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi y H. Arai, J. Solid State Chem. **120** pág. 105 (1995)

<sup>[1.42]</sup> M. Jaime, M. B. Salamon, K. Pettit, M. Rubinstein, R. Treece, J. Horwitz y D. Chrisey, Appl. Phys. Lett. **68** pág. 1576 (1996). M. Jaime y M. B. Salamon, Rev. Mod. Phys. **73** pág. 583 (2001).

<sup>[1.43]</sup> T. Holstein, Ann. Phys. (N.Y.) **8** pág. 343 (1959).

<sup>[1.44]</sup> H. Fröhlich, Adv. Phys. **3** pág. 325 (1954).

<sup>[1.45]</sup> T D Lee y D Pines Phys. Rev. **88** pág. 960 (1952), *ibid.* pág. 883 (1953). T D Lee, F Low y D Pines Phys. Rev. **90** pág. 297 (1953).

teoría de polarones fue llevado a cabo por Feynmann<sup>[1.46]</sup> aplicando su formalismo de integrales de camino para el cálculo de la energía del estado fundamental que tiene validez para todo el rango de valores de la constante de acoplamiento. Finalmente Alexandrov et al.<sup>[1.47]</sup> propusieron una nueva teoría de polarones en manganitas. Esta teoría está basada en el modelo de Holstein extendido en el que la interacción entre un electrón y un fonón es de largo alcance; también puede ser interpretada como una extensión del modelo continuo de Fröhlich a una red discreta. Los autores describen al “polarón chico de Fröhlich” como un polarón con una función de onda localizada espacialmente pero cuya deformación de la red es de largo alcance.

### **1.5.3 Separación de fases**

La física de los sólidos que involucra correlaciones fuertes entre electrones, como ocurre en el caso de los óxidos de metales de transición, parece estar dominada por estados con inhomogeneidades microscópicas e intrínsecas en los rango de temperatura y densidad de portadores más interesantes.

En los últimos años, los trabajos teóricos y experimentales han ido rápidamente convergiendo hacia una imagen unificada acerca de la física de las manganitas en el régimen MR. Estas ideas están basadas en el predominio de inhomogeneidades, que se presentan como coexistencia de fases que compiten. Éste es un comportamiento intrínseco que se da en cristales, y que no está relacionado con la presencia de bordes de grano en muestras policristalinas; por lo que los objetivos de los trabajos son la comprensión teórica y control experimental de estos sistemas.

La primer evidencia de la separación de fases en manganitas se puso de manifiesto en los estudios pioneros de difracción de neutrones en  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  realizados por Wollan y Koehler<sup>[1.11]</sup>. En aquel trabajo reportaron la coexistencia de reflexiones correspondientes a ferromagnetismo y antiferromagnetismo tipo A en  $\text{LaMnO}_3$ - $\delta$  ( $\delta=0.14, 0.18$  y  $0.20$ ) y en  $\text{La}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{MnO}_3$ .

Pero los resultados mas convincentes fueron presentados por Uehara et al.<sup>[1.48]</sup> en el compuesto  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . Mediante técnicas de transporte, magnéticas y de microscopía electrónica pusieron de manifiesto la coexistencia de regiones metálicas y aislantes (ver **fig. 1.11**).

Rao et al.<sup>[1.49]</sup>, Dagotto et al.<sup>[1.50]</sup> y Levy y Parisi et al.<sup>[1.51]</sup> han estudiado extensamente muchos aspectos de la separación de fases en manganitas.

Independientemente del desarrollo de modelos teóricos basados en la separación de fases se ha logrado adquirir una gran cantidad de evidencias experimentales que sugieren la existencia de inhomogeneidades en la distribución de carga, en el

<sup>[1.46]</sup> R.P. Feynmann, Phys. Rev. **97** pág. 660 (1955), ibid, Rev. Mod. Phys. **20** pág. 367 (1948). R.P. Feynmann y A R Hibbs “Quantum Mechanics and Path Integrals” McGraw-Hill, New York, 1965.

<sup>[1.47]</sup> A.S.Alexandrov y A.M.Bratkovsky, J.Phys.:Condens. Matter, **11** pág. 1531 (1999); ibid. 1989; ibid. Phys. Rev. Lett. **82** pág. 141 (1999). A.S.Alexandrov y P.Kornilovich, Phys. Rev. Lett. **82** pág. 807 (1999).

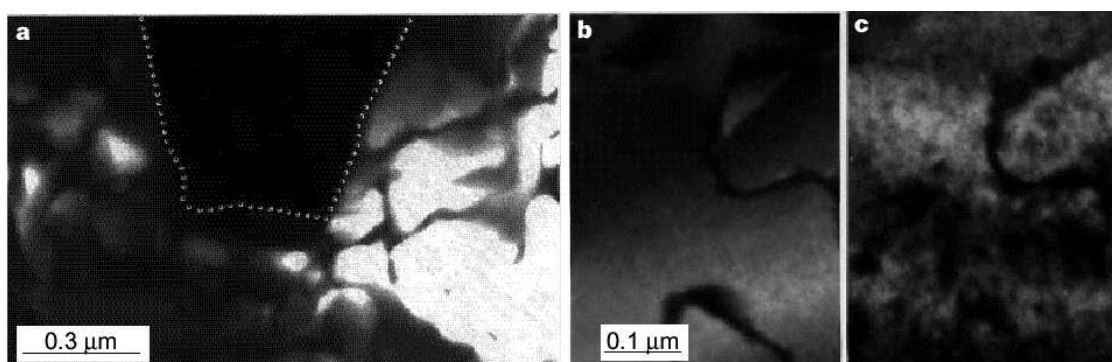
<sup>[1.48]</sup> M Uehara, S Mori, CH Chen y SW Cheong Nature **399** pág. 560 (1999).

<sup>[1.49]</sup> CNR Rao et al., Curr Opin Sol Stat Mater Sci **6** pág. 97 (2002). CNR Rao et al., Dalton Trans **19** pág. 3003. (2004)

<sup>[1.50]</sup> A Moreo et al, Science **283** pág.2034(1999). E Dagotto, THotta y A Moreo, Phys Rep. **344** pág. 1 (2001). E Dagotto“Nanoscale Phase Separation and Colosal Magnetoresistance” SpringerVerlag Berlin (2002).

<sup>[1.51]</sup> P. Levy et al. Phys. Rev. Lett. **89** pág. 137001 (2002), L.Ghivelder et al., Phy. Rev. B **69** pág. 214414 (2004), P. Levy et al., ibid. **65** pág. R140401 (2002); Parisi et al., Phy. Rev. B **63** pág. 144419 (2001).

acoplamiento magnético y en el ordenamiento de los orbitales electrónicos en los óxidos de Mn; tanto a nivel macroscópico como así también a través de la presencia de pequeños “clusters” (de alrededor de algunas decenas de Å) de una fase inmersos en otra<sup>[1.50]</sup>. Los resultados se obtuvieron en distintos materiales, a distintas temperaturas y dopajes, y utilizando una gran variedad de técnicas microscópicas y macroscópicas. Al combinar toda esta información experimental, se comprueba que en las manganitas la fase ferromagnética metálica está, tanto en temperatura como en dopaje, conformada por regiones que pueden ser atribuidas a “clusters” ferromagnéticos en coexistencia con otra fase, que en algunos casos es antiferromagnética. Otros experimentos<sup>[1.52]</sup> indicaron la coexistencia de hasta una tercera, paramagnética aislante, que los modelos teóricos revelan como una necesidad del punto de vista de las energías involucradas.



**Fig 1.11:** Imágenes de campo oscuro del compuesto  $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ . En (a) se observa la coexistencia de dominios aislantes con ordenamiento de carga (zonas oscuras) y metálicos con carga deslocalizada (zonas claras) a 20K. La región de carga ordenada esta bordeada por una línea punteada para claridad. Las imágenes (b) y (c) corresponden a la misma región que en (a) pero a 17K y 120K y ponen en evidencia la aparición de dominios nanoscópicos para  $T > T_c$ . Figura extraída de la referencia [1.48].

La coexistencia de fases ferromagnética y antiferromagnética con orden de carga implica la frustración de diferentes interacciones permitiendo la existencia de comportamiento tipo vidrio de espín. Muchos trabajos experimentales<sup>[1.53]</sup> han reportado estados vítreos en manganitas que fueron atribuidos a la interacción entre clusters dentro del estado de separación de fases, en vez de la competencia entre las interacciones de doble intercambio y superintercambio<sup>[1.54]</sup>.

En resumen, se puede decir que las inestabilidades hacia la separación de fases y la formación de estados inhomogéneos o de competencia de fases es una propiedad intrínseca de las manganitas. La existencia de clusters (entendidos como estados inhomogéneos o de competencia entre fases ferro y antiferromagnéticas) y sus fácil alineamiento con campos magnéticos razonables (de algunos Tesla) permiten explicar el efecto de MRC.

<sup>[1.52]</sup> Kiryukhin V., et al., Phys. Rev. B **63** pág. 24420 (2001)

<sup>[1.53]</sup> L. Ghivelder y F. Parisi, cond-mat. 0503406 (2005). J.DeTeresa et al. Phys.Rev.Lett. **76** pág 3392 (1996). R. Freitas et al. Phys. Rev. B **64** pág 144404 (2001) J. Dho et al, Phys. Rev. Lett. **89** pág. 027202 (2002).

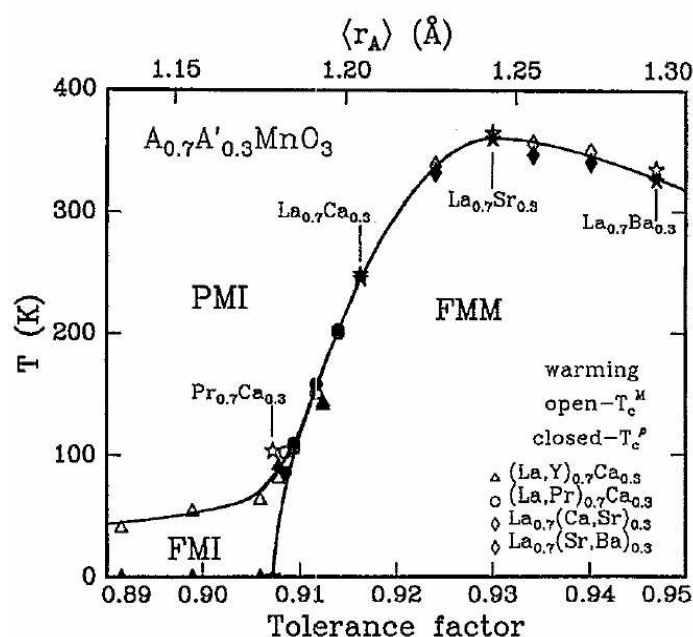
<sup>[1.54]</sup> I. G. Deac et al. Phys.Rev B **63** pág. 172408 (2001). F. Rivadulla Phys. Rev. Lett. **93** pág. 167206 (2004).

## 1.6 Efectos de presión sobre la estructura

En la sección dedicada a los diagramas de fases de las manganitas más estudiadas se puso de manifiesto que las propiedades de transporte y magnéticas están fuertemente influidas por los átomos que conforman el material. Pero a la vez es claro que presentan similitudes, como por ejemplo un estado ferromagnético para composiciones entre  $0.2 < x < 0.4$ .

Dada la complejidad que implica tratar el solapamiento de las funciones de onda entre diferentes configuraciones de átomos, el estudio de los efectos de la presión interna y externa son interpretados en general desde la estructura cristalina y tratando de extraer conclusiones acerca del comportamiento electrónico.

Un parámetro importante que se define en la estructura de perovskita es el radio medio del ion del sitio A ( $\langle r_A \rangle$ ) dado que en general este sitio está ocupado por varias especies distintas, y está involucrado en el factor de tolerancia  $t$ . Como se mencionó anteriormente,  $t$  permite obtener una estimación del grado de deformación de la estructura, y depende linealmente con  $\langle r_A \rangle$ . Este parámetro se define como el promedio ponderado de los radios iónicos ( $r_i$ ) de los átomos del sitio A en coordinación 9 o 12, es decir:  $\langle r_A \rangle = \sum_i y_i * r_i$ , donde  $i$  corresponde a los iones que ocupan del sitio A e  $y_i$  es la proporción de ese ión.



**Fig. 1.12:** Diagrama de fase temperatura vs factor de tolerancia para la composición  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ , donde A es un átomo trivalente y A' uno divalente. Símbolos abiertos representan  $T_c$  determinadas por mediciones de magnetización, y símbolos cerrados por medidas de resistividad. Todos los datos fueron obtenidos subiendo la temperatura. Reproducido de la referencia [1.55].

Estudios realizados<sup>[1.55]</sup> sobre compuestos de  $La_{0.7-y}Pr_yCa_{0.3}MnO_3$  y  $La_{0.7-y}Y_yCa_{0.3}MnO_3$  han mostrado que al aumentar el valor del factor de tolerancia, es decir el de  $\langle r_A \rangle$ , se produce un aumento de la  $T_c$  alcanzando un máximo y un posterior decrecimiento, tal como se puede ver en la **fig. 1.12**. Resultados similares fueron obtenidos por

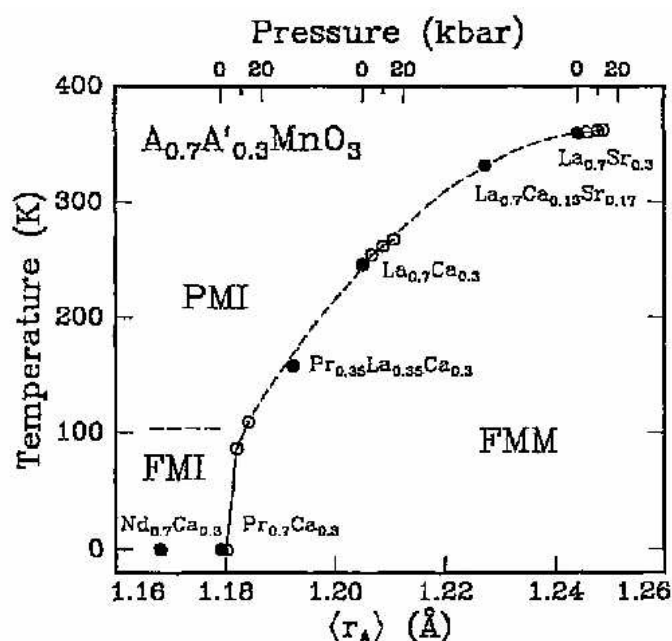
[1.55] H. Y. Hwang, et al., Phys. Rev. Lett. **75** pág. 914 (1995).

Fontcuberta et al.<sup>[1.56]</sup>. En estos trabajos se mantiene el dopaje constante y sólo se varía la especie atómica. Como se mencionó anteriormente, al aumentar el radio iónico del átomo, el factor de tolerancia también lo hace, de esta manera se provoca una disminución de las distorsiones de la estructura cristalina, es decir se genera que la red tienda a la red cúbica ideal. En estos experimentos se dice que se varía la presión interna (o química). Pero se debe tener en cuenta que al cambiar las especies atómicas también se verá afectada la estructura electrónica del material.

Estos experimentos pueden ser complementados con estudios en los que se aplica presión hidrostática externa. En este caso la presión induce cambios en las distancias características entre átomos, por lo que también se espera que cambie la estructura electrónica.

Mediciones sobre el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.15 \leq x \leq 0.5$ )<sup>[1.57]</sup> mostraron que la presión externa estabiliza el estado ferromagnético metálico, es decir incrementa el valor de  $T_C$ . Otros estudios realizados sobre  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  permitieron deducir que el efecto de la presión hidrostática sobre  $T_C$  es equivalente al de incrementar  $\langle r_A \rangle$ <sup>[1.58]</sup>, tal como se puede ver en la figura 1.13.

Estos resultados permitieron demostrar el fuerte acoplamiento entre los estados electrónicos y la estructura. Posteriormente Radaelli et al.<sup>[1.59]</sup> realizaron un exhaustivo estudio de los parámetros estructurales bajo presión interna (química) y externa (hidrostática) manteniendo el dopaje constante en  $x=0.30$ . Centrando el análisis en el efecto de la presión química (para  $\langle r_A \rangle < 1.25 \text{ \AA}$ ), se puede observar que el aumento de  $\langle r_A \rangle$  induce un incremento del ángulo del enlace Mn-O-Mn ( $\theta$ ) y una reducción de la distancia del enlace Mn-O ( $d_{\text{Mn-O}}$ ) (ver fig. 1.14 (arriba y centro)).



**Fig. 1.13:** Diagrama de fase de  $\text{A}_{0.7}\text{A}'_{0.3}\text{MnO}_3$  como función de la presión interna y externa (variada mediante reemplazos químicos). Los símbolos cerrados corresponden a variaciones debidas a presión interna (variación del radio medio del ion en el sitio A,  $\langle r_A \rangle$ ) mientras que los abiertos provienen de mediciones bajo presión externa. Se puede observar una estrecha relación entre el aumento de  $\langle r_A \rangle$  y de la presión externa. Reproducido de la referencia [1.58].

[1.56] J. Fontcuberta, et al., Phys. Rev. Lett. **76** pág. 1122 (1996).

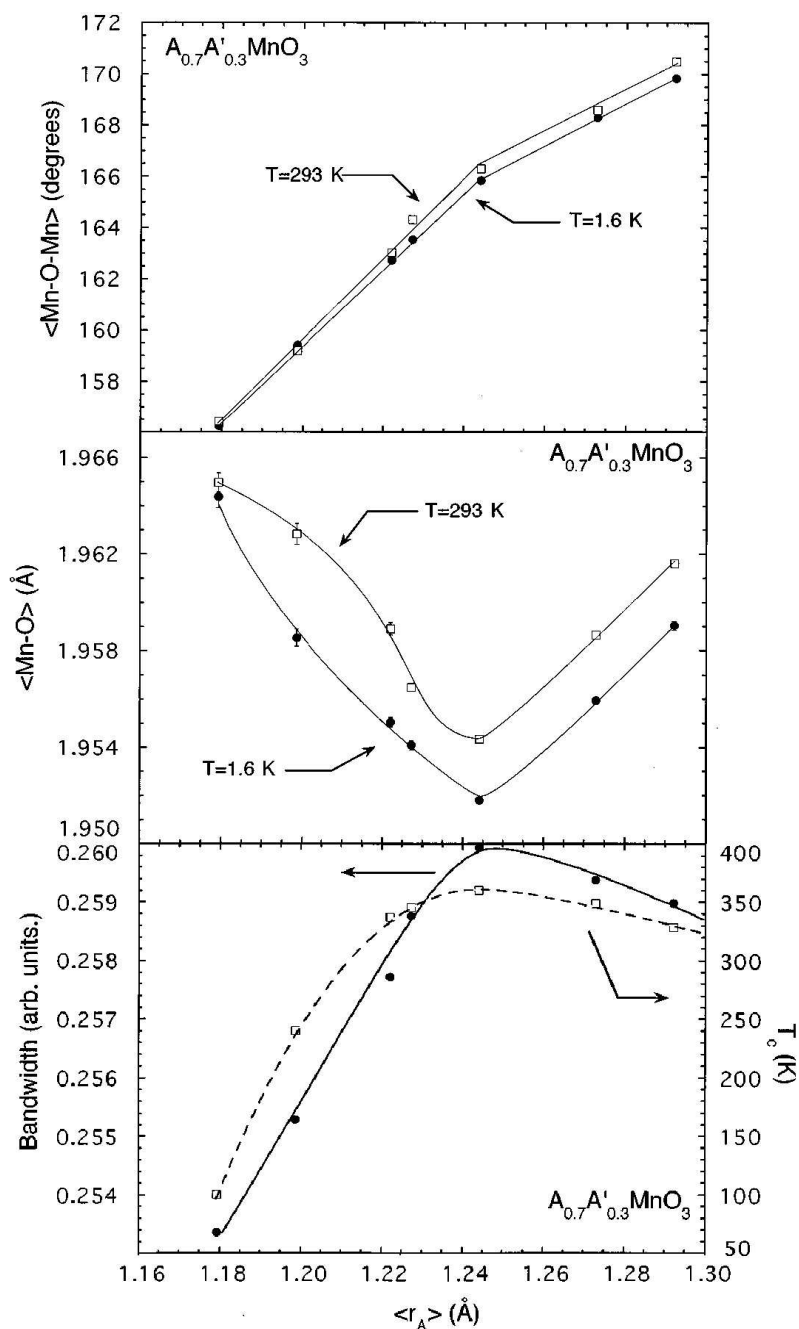
[1.57] Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, Phys. Rev. B **51** pág. 16491 (1995).

[1.58] H. Y. Hwang., T. Palstra, S-W Cheong, B. Batlogg, Phys. Rev. B **52** pág. 15046 (1995).

[1.59] P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. B **56** pág. 8265 (1997).



Intuitivamente, este resultado puede interpretarse pensando que al aumentar el radio iónico promedio se disminuye el “espacio libre” dentro de la celda, y por ende los octaedros deben estar “más alineados” forzando que el ángulo Mn-O-Mn se aproxime a  $180^\circ$  y la longitud del enlace Mn-O disminuya. Esta modificación estructural favorece el acoplamiento de DI, puesto que los cambios en el ángulo y la distancia aumentan el hopping de los portadores de carga, y por ende la  $T_C$ . Esta tendencia presenta un cambio de comportamiento para  $\langle r_A \rangle > 1.25 \text{ \AA}$ , resultado que concuerda con lo observado en las **fig. 1.12 y 1.13**.



**Fig. 1.14:** Dependencia de los parámetros estructurales, ángulo Mn-O-Mn ( $\theta$ ) (arriba) y distancia del enlace Mn-O ( $d_{Mn-O}$ ) (centro), y comparación de la evolución de  $W(\theta, d_{Mn-O})$  y  $T_C$  (abajo) en función del radio medio iónico del sitio A,  $\langle r_A \rangle$ , para  $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ . Reproducido de ref. [1.59].

Continuando con el análisis del efecto de la presión química, Radaelli et al. realizaron una estimación de la dependencia de la  $T_C$  con los parámetros estructurales  $\theta$  y  $d_{Mn-O}$ . Basados en que la  $T_C$  es proporcional al ancho de la banda de conducción ( $W$ ) y que la dependencia de  $W$  con  $\theta$  y  $d_{Mn-O}$  se puede expresar como<sup>[1.60,1.61]</sup>:

$$T_C \sim W \sim \frac{\cos[(\pi - \theta)/2]}{d_{Mn-O}^{7/2}} \quad [\text{ec. 1.1}],$$

obtuvieron los resultados que se observan en la **fig. 1.14 (abajo)**. Es importante destacar que aunque hay acuerdo cualitativo entre el modelo propuesto y los datos experimentales, cuantitativamente la variación de  $T_C$  es de aproximadamente 250% en el rango de  $\langle r_A \rangle$  analizado, mientras que  $W$  varía solo el 2.5%.

## **1.7 Efectos de presión sobre la $T_C$**

En la bibliografía hay gran cantidad de experimentos que reportan efectos de presión sobre la  $T_C$  en manganitas dopadas<sup>[1.57,1.58,1.62,1.63,1.64,1.65]</sup>, en ellos se observa que la variación de  $T_C$  con presión (cuantificada a través del coeficiente de presión  $dLn(T_C)/dP$ ) depende del nivel de dopaje y de  $\langle r_A \rangle$ . En el trabajo realizado sobre compuestos con dopaje  $x=1/3$  por Laukhin et al.<sup>[1.65]</sup>, se varió en un amplio rango  $\langle r_A \rangle$  y se estudió la variación de  $dLn(T_C)/dP$ . Paralelamente dedujeron la expresión del coeficiente de presión en función de los parámetros estructurales  $d_{Mn-O}$  y  $\theta$ , basándose en que  $T_C \sim W = W(d_{Mn-O}, \theta)$ . Los resultados mostraron que la variación calculada teniendo en cuenta las compresibilidades de estos parámetros estructurales es menor que la obtenida experimentalmente (ver **fig. 1.15**). Esto llevó a los autores a considerar el acoplamiento entre los portadores de carga y los fonones, que también se modifica al variar la presión. Propusieron que una dependencia para el ancho de banda con el acoplamiento electrón-fonón (en el régimen de acoplamiento fuerte) del tipo

$$W_{ef} \sim W_0 \exp(-\gamma E_{JT}/hw) \quad [\text{ec. 1.2}],$$

donde  $W_0$  es el ancho de banda de la [ec. 1.1],  $E_{JT}$  es la energía de Jahn-Teller,  $w$  una frecuencia del modo óptico y  $0 < \gamma < 1$  un parámetro que sólo depende de  $E_{JT}/hw$ . Si se combina la ecuación anterior con el exponente isotópico medido experimentalmente ( $\alpha = (1/2)\gamma E_{JT}/hw$ ) se llega a:

$$dLn(T_C)/dP = \{-3.5\kappa(d_{Mn-O}) - 2\theta \text{tg}(\theta)\kappa(\theta)\} - 2d\alpha/dP \quad [\text{ec. 1.3}],$$

donde el término entre llaves corresponde a  $dLn(W_0)/dP$ , y  $\kappa(d_{Mn-O})$  y  $\kappa(\theta)$  son las compresibilidades de los parámetros estructurales  $d_{Mn-O}$  y  $\theta$ , respectivamente.

Teniendo en cuenta mediciones de efecto isotópico<sup>[1.66]</sup>, se puede verificar que  $d\alpha/dP$  es negativo, es decir el acoplamiento electrón-fonón (dado por  $\alpha$ ) disminuye progresivamente al incrementar la presión. Por lo tanto, al tener en cuenta en  $dLn(T_C)/dP$  la dependencia explícita del acoplamiento electrón-fonón con presión (es decir, la naturaleza polarónica de los portadores de carga) se agrega un término positivo que permitiría alcanzar un acuerdo cuantitativo con los datos experimentales.

[1.60] M. Medarde et al., Phys. Rev. B **52** pág. 9248 (1995).

[1.61] W.A. Harrison, "The Electronic Structure and Properties of Solids". Freeman, San Francisco, 1980.

[1.62] J. Neumeier, M. Hundley, J. Thompson y R. Heffner, Phys. Rev. B **52** pág. R7006 (1995)

[1.63] Y. Moritomo, Y. Kuwahara y Y. Tokura, Physica B **237-238** pág. 26 (1997)

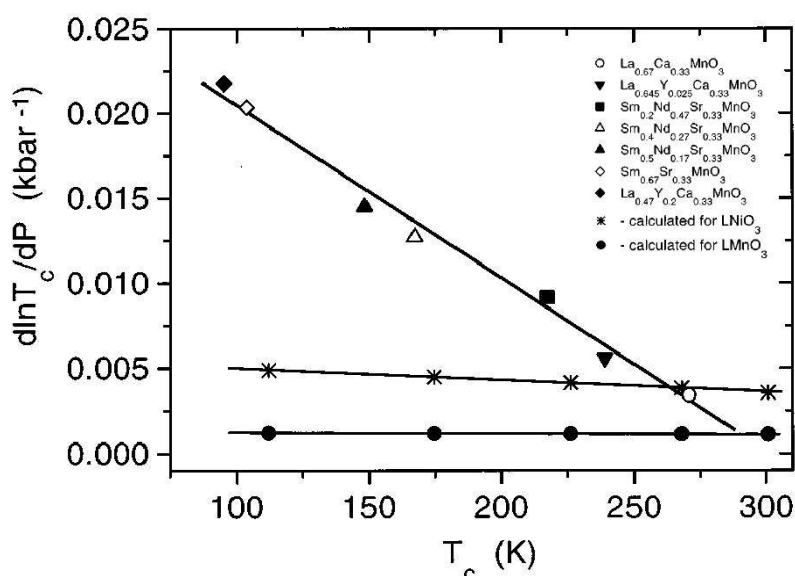
[1.64] J. Fontcuberta, V. Laukhin y X. Obradors, Appl. Phys. Lett. **72** pág. 2607 (1998)

[1.65] V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. García-Muñoz y X. Obradors, Phys. Rev. B **56** pág. R10009 (1997)

[1.66] G.M.Zhao, K.Conder, H. Keller y K. Muller, Nature **381** pág. 676 (1996)

En otro trabajo realizado sobre compuestos con distinto grado de dopaje ( $0.15 < x < 0.50$ )<sup>[1.63]</sup>, también se obtuvo que para describir la dependencia de la derivada logarítmica de  $T_C$  es necesario tener en cuenta una nueva contribución además de la estructural, que fue asociada al acoplamiento electrón-fonón.

La naturaleza polarónica de los portadores de carga puede ser demostrada mediante el reemplazo de átomos de la red por isótopos (efecto isotópico), y verificando si hay variaciones en las propiedades de transporte y magnéticas. Los experimentos de efecto isotópico realizados por Zhao et al.<sup>[1.66,1.67,1.68]</sup> en el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40$ ) pusieron en evidencia que al reemplazar  $^{16}\text{O}$  por  $^{18}\text{O}$  (con un reemplazo del 95%) la  $T_C$  presenta variaciones de hasta 20K. Para corroborar que los cambios de  $T_C$  se deben a modificaciones en el acoplamiento electrón-fonón y no por variación de dopaje debida a cambios en la estequiometría de oxígeno, realizó el mismo estudio en el compuesto  $\text{SrRuO}_3$  (ferromagneto itinerante). En este caso el reemplazo del oxígeno alcanzó un 80%, y no se observaron diferencias significativas entre las  $T_C$ . Por lo que asegura que el efecto isotópico observado es una propiedad intrínseca de las manganitas, y que proviene del acoplamiento electrón-fonón.



**Fig. 1.15:** Dependencia del coeficiente de presión  $d \ln(T_C)/dP$  con  $T_C$ , donde se comparan los resultados experimentales con valores calculados a partir del modelo de DE (simbolizados con estrellas y círculos). Figura extraída de referencia [1.65].

Continuando con el estudio del efecto isotópico en manganitas, Lorenz et al.<sup>[1.69]</sup> analizaron el compuesto  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  bajo presión hidrostática, obteniendo que el coeficiente de presión es un 25% mayor en la muestra con isótopo  $^{18}\text{O}$  que en el caso de  $^{16}\text{O}$  ( $0.05 \text{ GPa}^{-1}$  y  $0.04 \text{ GPa}^{-1}$  respectivamente). Desde el modelo de DI considerando contribuciones polarónicas en el rango de acoplamiento fuerte se predice una variación máxima de 6%, por lo que se pone de manifiesto que este modelo no es suficiente para explicar los resultados experimentales<sup>[1.70]</sup>. Esta controversia puede ser salvada si se considera una teoría de polarones en el rango intermedio de acoplamiento electrón-

[1.67] G M. Zhao, M. B. Hunt, y H. Keller, Phys. Rev. Lett. **78** pág. 955 (1997).

[1.68] G.M.Zhao, K.Conder, H. Keller y K. Muller, Phys. Rev. B **60** pág. 11914 (1999)

[1.69] B. Lorenz, A.Heilman, Y.Wang, Y.Xue, C.Chu G.Zhang y J.Franck, Phys. Rev. B **63** pág. 144405 (2001)

[1.70] Y. Wang, A.Heilman, B. Lorenz, Y. Xue, C. Chu, J. Franck y W. Chen, Phys. Rev. B **60** pág. R14998 (1999)

fonón. Esta suposición además, permite obtener una descripción adecuada de la dependencia de la conductividad eléctrica para temperatura superior a  $T_C$ .

En este rango de acoplamiento la modificación del ancho de banda propuesta en la [ec. 1.3] debe ser reemplazada por:

$$W_{ef} = W_0 \sqrt{16z\hbar\omega / \pi W_0} f(\varepsilon) \quad [\text{ec. 1.4}]$$

donde  $\varepsilon$  es la constante de acoplamiento electrón-fonón adimensional (tal que  $\varepsilon \ll 1$  corresponde a acoplamiento fuerte y  $\varepsilon \approx 1$  a intermedio),  $f(\varepsilon) = \varepsilon^{\beta-3/2} \beta^{5/2} (2+2\beta)^{-\beta}$ ,  $\beta = \sqrt{1-(\varepsilon^2/4)}$ ,  $\omega$  una frecuencia de fonones característica,  $z$  el número de primeros vecinos.

## 1.8 Films

Dado que en la mayoría de las aplicaciones es necesario la utilización de films delgados con adecuadas propiedades magnéticas y de transporte, la síntesis de films cristalinos epitaxiales ha tenido gran desarrollo en los últimos años, basándose especialmente en los estudios realizados para films de superconductores de alta temperatura crítica hacia fines de la década de 1980 y principios de 1990 puesto que estos compuestos cristalizan en la misma estructura de perovskita.

Se utilizan diferentes técnicas de deposición (reactive sputtering, ion beam sputtering, molecular beam epitaxy (MBE), co-evaporation, chemical vapour deposition (CVD), metal organic aerosol deposition (MAD), pulsed laser deposition (PLD) entre otras) y condiciones en las que se realiza (temperatura del sustrato, estado de agregación del blanco (sólido, en solución), presión en la cámara de deposición, velocidad y tiempo de deposición, tratamiento térmicos posteriores) logrando crecer films con las características deseables para cada aplicación. Estudios realizados en el mismo compuesto pero con diferente método de deposición presentan drásticos cambios respecto de las propiedades del material bulk. Por lo tanto, las propiedades físicas de los films estarán gobernadas por la tensión que genera el sustrato sobre el material y por ende es de vital importancia controlar la microestructura y tratar de establecer la relación entre éstas y las propiedades magnéticas y de transporte.

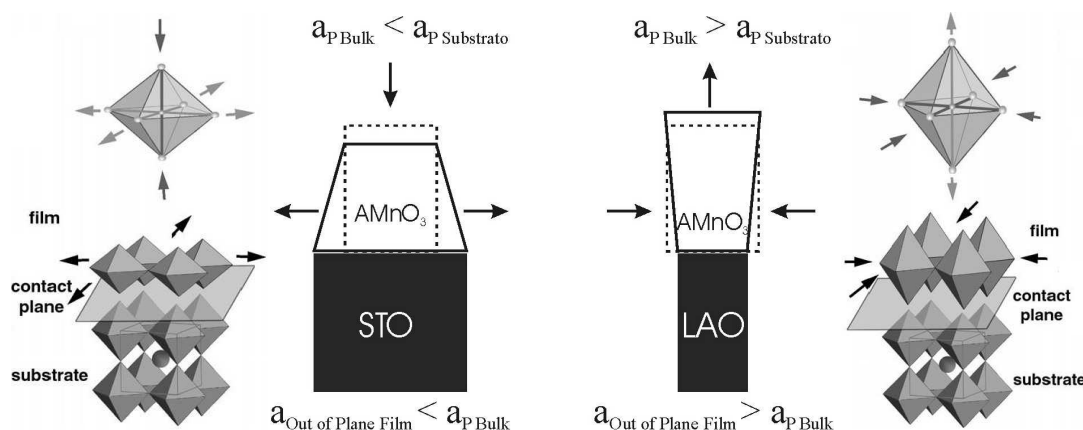
Los cristales más usados como sustratos para las manganitas son  $\text{SrTiO}_3$  (STO, con parámetro de red  $a = 0.3905$  nm y estructura cúbica),  $\text{LaAlO}_3$  (LAO,  $a = 0.3788$  nm, pseudocúbica),  $\text{MgO}$  ( $a = 0.4205$  nm, cúbica) y  $\text{NdGaO}_3$  (NGO, ortorrómbico con  $a = 0.5426$  nm,  $b = 0.5502$  nm y  $c = 0.7706$  nm). Para estimar la distorsión que genera cada sustrato sobre el material se define el coeficiente  $\delta = (a_{\text{sustrato}} - a_{\text{Bulk}}) / a_{\text{sustrato}}$ . Si  $\delta$  es positivo implica que la estructura del material está tensionada, es decir elongada en los ejes paralelos al plano del sustrato y comprimida en la dirección perpendicular (ver **fig. 1.16 izq.**), mientras que, por el contrario, valores negativos de  $\delta$  corresponden a esfuerzos compresivos (ver **fig. 1.16 der.**).

Por otro lado, el hecho de que el sustrato y el material presenten diferencias estructurales induce, además de deformación en la celda unidad, que el crecimiento se dé a lo largo de alguna dirección cristalina preferencial, se formen dislocaciones, defectos columnares, aparición de fases secundarias y formación de granos que también afectan las propiedades macroscópicas<sup>[1. 71,1.72,1.73,1.74,1.75, 1.76]</sup>.

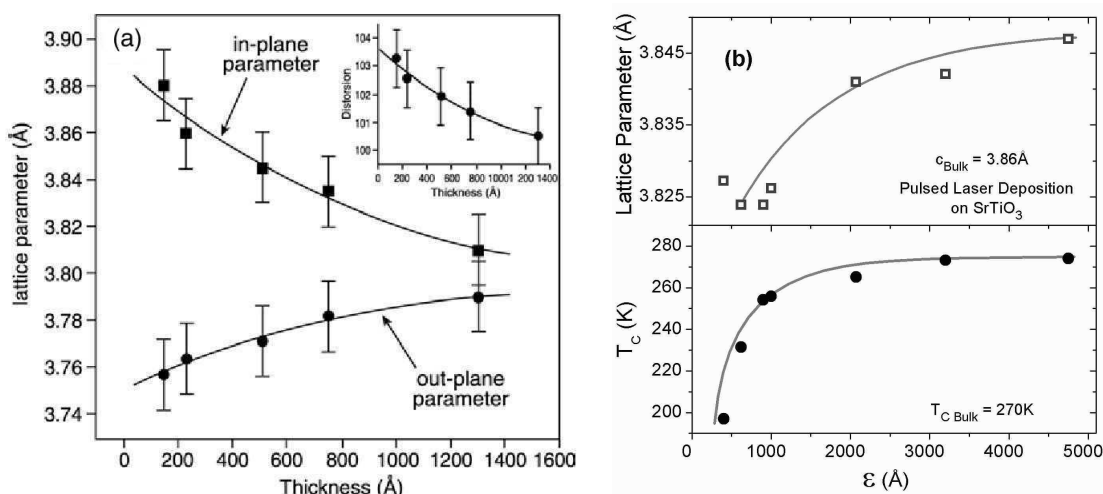
<sup>[1.71]</sup> A. Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, Ph. Lecoeur, M. Hervieu, et al., J. Appl. Phys. **88** pág. 4257 (2000).

<sup>[1.72]</sup> G. Van Tendeloo, O. Lebedev y S. Amelinckx, J. Magn. Mater. **211** pág. 73 (2000).

<sup>[1.73]</sup> P. A. Salvador, T. D. Doan, B. Mercey y B. Raveau, Chem. Mater. **10** pág. 2592 (1998).



**Fig. 1.16:** Diagrama esquemático de la distorsión de la estructura cristalina de un film epitaxial bajo tensión (**izquierda**) y bajo compresión (**derecha**) debido a la acción del sustrato ( $\text{SrTiO}_3$  (STO) y  $\text{LaAlO}_3$  (LAO)). La línea punteada corresponde a la celda del material bulk sin deformación. Notar que los cambios en el eje cristalino perpendicular al sustrato son característicos de la deformación inducida por el sustrato. Figura extraída de la referencia [1.76] y [1.77].



**Fig. 1.17:** (a) Dependencia de los parámetros de red, correspondiente al eje paralelo al sustrato y perpendicular, en función del espesor del film en el compuesto  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MO}_3$ . Figura extraída de referencia [1.78]. (b) Dependencia del parámetro estructural perpendicular al plano del sustrato y de la temperatura crítica en función del espesor del film para el compuesto  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Figura extraída de referencia [1.79].

Estas deformaciones pueden relajarse a medida que se incrementa el espesor del film (ver **fig. 1.17(a)** y **(b)**), tendiendo a las propiedades del material bulk en el caso de espesores suficientemente grandes. Aunque hay combinaciones sustrato-compuesto en las que las distorsiones perduran aunque se incremente el espesor<sup>[1.75]</sup>.

[1.74] A.M. H.-Gosnet, M. Hervieu, Ch. Simon, B. Mercey y B. Raveau, *J.Appl.Phys.* **88** pág. 354 (2000).

[1.75] W. Prellier, Ph Lecoer y B Mercey, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** pág. R915 (2001).

[1.76] A-M Haghiri-Gosnet y J.P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** pág. R127 (2003).

[1.77] G Van Tendeloo, O I Lebedev, M Hervieu y B Raveau, *Rep. Prog. Phys.* **67** pág. 1315 (2004)

[1.78] W. Prellier, Ch. Simon, A. Haghiri-Gosnet, B. Mercey y B. Raveau, *Phys.Rev.B* **62** pág. R16337 (2000).

[1.79] G. M. Gross, R. B. Praus, B. Leibold, H.-U. Habermeier, *Appl. Surf. Sci.* **138-139** pág. 117 (1999).

## 1.9 Compuesto $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

Una gran variedad de resultados experimentales e investigaciones teóricas obtenidos en los últimos años han demostrado convincentemente que muchos óxidos de metales de transición y otros materiales tienen estados dominantes que no son homogéneos espacialmente. Esto ocurre en compuestos donde varias interacciones físicas (espín, carga, estructurales y/o orbitales) están involucradas simultáneamente. Estos fenómenos causan efectos interesantes, como la magnetorresistencia colosal, y también parece ser crucial para interpretar la superconductividad de alta temperatura crítica. La aparición espontánea de estructuras electrónicas de escala nanométrica y la competencia entre varios estados son propiedades asociadas con sistemas complejos donde dominan las no-linealidades, un claro ejemplo son los sistemas biológicos. Esta complejidad electrónica podría tener potenciales consecuencias en las aplicaciones de los materiales con fuerte correlación electrónica, dado que no sólo la carga (electrónica basada en semiconductores) y el espín (espintrónica) tienen relevancia sino que además los grados de libertad orbitales y estructurales están activos, permitiendo obtener respuestas colosales para pequeñas perturbaciones.

Las manganitas son un claro ejemplo de estos sistemas complejos. Las propiedades sobresalientes son la magnetorresistencia colosal y la separación de fases que aparece como factor común en todos los diagramas de fases de los diferentes compuestos. Pero desde ya no es el único sistema que presenta propiedades muy interesante. Otro ejemplo son los óxidos de cobalto,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Este material ha despertado gran interés en los últimos años debido a su inesperadamente alto poder termoeléctrico<sup>[1.80]</sup> y baja resistividad ( $\sim 100\mu\text{V/K}$  y  $\sim 0.1\text{m}\Omega\text{cm}$  a temperatura ambiente para el compuesto  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ) propiedades que se comparan con las que presentan los semiconductores fuertemente dopados convencionales utilizados como conversores termoeléctricos. Dada la potencial aplicabilidad de este compuesto se ha dedicado gran esfuerzo en modificarlo, reemplazando los átomos de *Na* por bloques más complejos (por ej.  $\text{Bi}_2\text{Ba}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ )<sup>[1.81]</sup>, de manera de minimizar su conductividad térmica, punto esencial en las aplicaciones termoeléctricas, permitiendo demostrar que el inusual valor del poder termoeléctrico no está esencialmente relacionado con la estructura que separa los planos de  $\text{CoO}_2$ . Además como quedará demostrado más adelante, claramente es un sistema complejo puesto que su diagrama de fases está dominado por la competencia de interacciones.

Este material presenta una estructura de tipo  $A_x\text{BO}_2$  identificada por Jansen y Hoppe<sup>[1.82]</sup> en el año 1974, cuya característica principal es la presencia de planos de  $\text{BO}_2$  separados por los átomos *A*, en el caso del compuesto en estudio  $\text{CoO}_2$  y *Na* respectivamente (ver **fig. 1.18 (a) y (b)**). Dentro de los planos, los oxígenos se ordenan formando octaedros alrededor de los átomos de *Co*, y todo el conjunto en una red triangular (ver **fig. 1.18(c)**). Estos octaedros de oxígeno presentan una distorsión trigonal, estiramiento a lo largo de la dirección de una de las diagonales del cubo que lo contiene, induciendo que el ángulo O-Co-O sea de aproximadamente  $98^\circ$ .

El hecho que la estructura sea triangular, le confiere una segunda motivación a este sistema, como es la posibilidad de estudiar frustración en un sistema de espín 1/2 con interacción antiferromagnética en este tipo de redes<sup>[1.83]</sup>.

<sup>[1.80]</sup> I. Terasaki, Y. Sasago, y K. Uchinokura, Phys. Rev. B **56** pág. R12685 (1997).

<sup>[1.81]</sup> M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, V. Hardy, N. Creon y B. Raveau, Phys. Rev. B **67** pág. 45112 (2003)

<sup>[1.82]</sup> M. Von Jansen and R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **408** pág. 104 (1974).

<sup>[1.83]</sup> W. Koshibae y S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **91** pág. 257003 (2003).

Dada su estructura de planos se espera que las propiedades físicas estén dominadas por un comportamiento bidimensional, experimentalmente esta característica se ha reportado en cristales de  $Na_{0.5}CoO_2$  en el que la resistividad es fuertemente anisotrópica.

En cuanto a su estructura electrónica, en un plano neutro de  $CoO_2$  el cobalto estará en estado de valencia nominal  $Co^{4+}$ , es decir un ion  $3d^5$ . El entorno octaédrico genera un desdoblamiento de los niveles  $3d$ , resultando en los niveles degenerados  $t_{2g}$  (con degeneración tres) y  $e_g$  (con degeneración dos). La distorsión trigonal de los octaedros de oxígeno sólo afecta al nivel  $e_g$ , resultando en el nivel fundamental doblemente degenerado  $t_{2g}(e_g)$ , el singlete  $d_z^2$  y el  $e_g$  (ver **fig. 1.18(d)**). Por ende para el estado de valencia nominal  $Co^{4+}$  se tiene un electrón no apareado en el orbital  $d_z^2$ , es decir el estado fundamental es no degenerado de espín  $\frac{1}{2}$ . Similarmente, para el caso del estado de valencia  $Co^{3+}$  hay dos electrones llenando el estado  $d_z^2$  haciendo que en este caso el fundamental sea un singlete de espín (ver **fig. 1.18(d)**).

Pero el mayor interés en este compuesto se dio cuando se reportó que, mediante el dopaje con moléculas de agua, el sistema  $Na_{0.3}CoO_2$  presenta un estado superconductor con temperatura de transición  $T_C \sim 5K$ <sup>[1.84]</sup>. Por otro lado, los estudios realizados hasta el momento han permitido construir el diagrama de fase en función del contenido de  $Na$  (ver **fig. 1.19**) y poner de manifiesto propiedades que se contraponen con lo que predicen los modelos teóricos<sup>[1.85]</sup>. Estos análisis enfatizan la existencia de bandas de conducción<sup>[1.86]</sup>, consistente con las propiedades metálicas que fueron reportadas; la proximidad de un estado magnético, de un estado de carga ordenada; un punto crítico cuántico magnético<sup>[1.87]</sup>; y la posibilidad que la física involucrada pueda interpretarse dentro del marco de electrones fuertemente correlacionados<sup>[1.88]</sup>.

Analizando más en detalle el diagrama de fase en función del contenido de  $Na$ , se observó que el compuesto con  $x=1$  presenta conducción de tipo aislante de banda, mientras que para  $x<1$  predomina un comportamiento tipo Curie-Weiss debido a estados localizados. En el otro extremo del diagrama de fase, el aislante de Mott-Hubard (correspondiente a  $x=0$ ) es precedido por un tipo de conducción metálica asociada con estados deslocalizados ( $x>0$ ). Para  $x=0.5$  se desarrolla un estado aislante con ordenamiento de carga. Sumado a este escenario de por sí complicado, se sumó otro parámetro crucial al problema: la presencia de ordenamiento de los iones de  $Na$ <sup>[1.89]</sup> en prácticamente todas las concentraciones<sup>[1.90]</sup>.

A pesar del gran número de publicaciones<sup>[1.86,1.87,1.91,1.92]</sup> dedicadas al estudio de este compuesto no se ha logrado un completo entendimiento de su estructura electrónica. Otros puntos que todavía no han logrado ser completamente resueltos, son la necesidad de incorporar moléculas de agua para que surja un estado superconductor<sup>[1.93,1.94]</sup> y cuál es la importancia del estado de ordenamiento de carga en las propiedades de transporte y en la superconductividad.

<sup>[1.84]</sup> K. Takada, H. Sakurai, E. T. Marumachi, F. Izumi, R. Dilanian, y T. Sasaki, Nature **422** pág. 53 (2003).

<sup>[1.85]</sup> M. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. Zandbergen, T. He, R. Cava, y N. Ong, Phys. Rev. Lett. **92** pág. 247001 (2004).

<sup>[1.86]</sup> D. J. Singh, Phys. Rev. B **61** pág. 13397 (2000).

<sup>[1.87]</sup> D. J. Singh, Phys. Rev. B **68** pág. 020503 (2003).

<sup>[1.88]</sup> G. Baskaran, Phys. Rev. Lett. **91** pág. 97003 (2003).

<sup>[1.89]</sup> I.R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin, y N. Blanchard, cond-mat/0402074.

<sup>[1.90]</sup> H. W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, y R. J. Cava, Phys. Rev. B **70** pág. 24101 (2004).

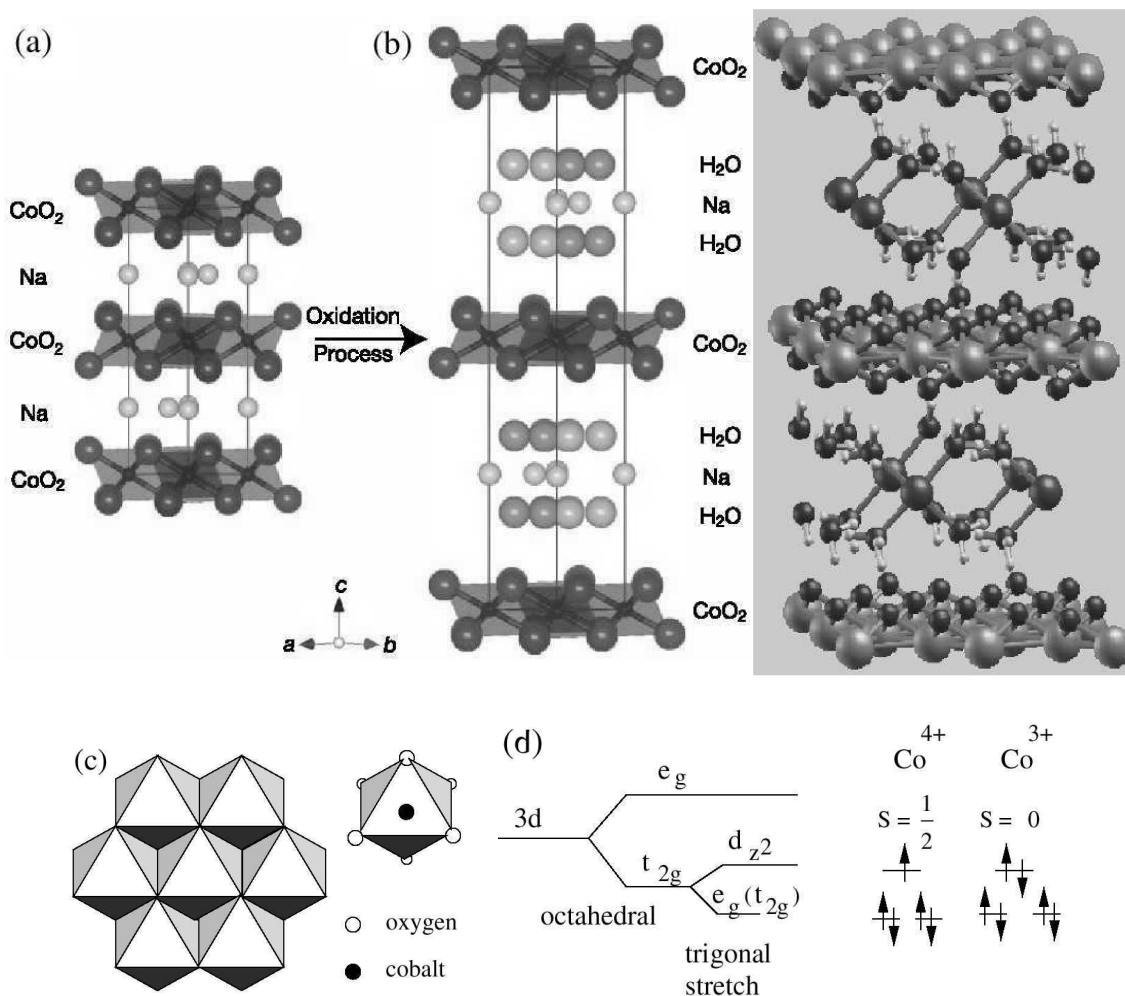
<sup>[1.91]</sup> K. W. Lee, J. Kunes y W.E. Pickett, Phys. Rev. B **70** pág. 45104 (2004).

<sup>[1.92]</sup> P. Zhang, W. Luo, V. H. Crespi, M. L. Cohen, y S. G. Louie, Phys. Rev. B **70** pág. 85108 (2004).

<sup>[1.93]</sup> M. L. Foo et al., Solid State Comm. **127** pág. 33 (2003).

<sup>[1.94]</sup> M. D. Johannes y D. J. Singh, Phys. Rev. B **70** pág. 14507 (2004).

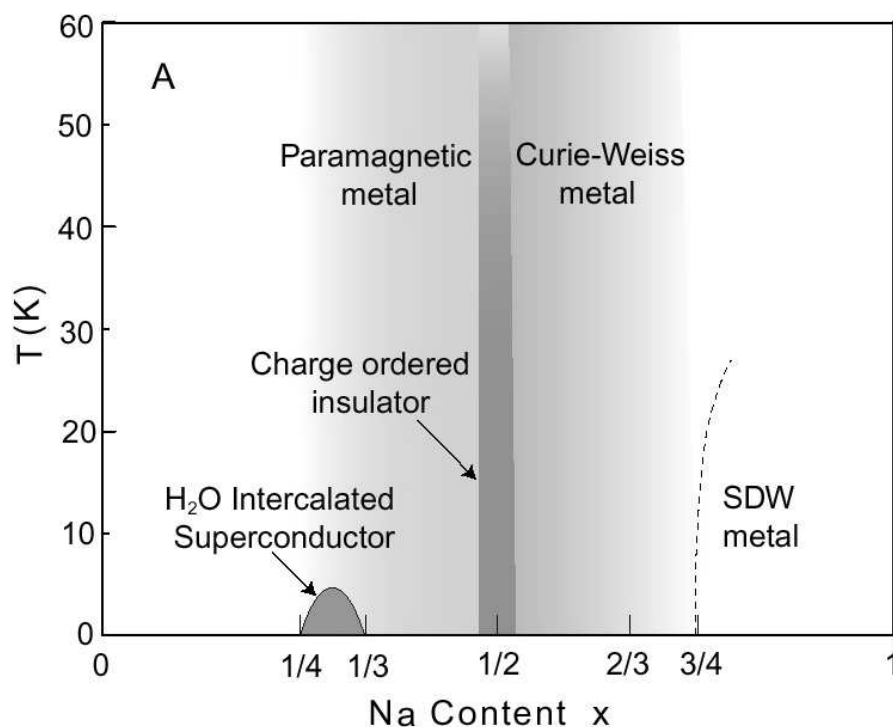
Para describir más en detalle los resultados obtenidos en este compuesto se presentan en la figura 1.20 mediciones de susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), conductividad térmica ( $\kappa$ ), coeficiente Hall ( $R_H$ ), poder termeléctrico ( $S$ ) y resistividad eléctrica ( $\rho$ ) en función de la temperatura para diferentes concentraciones de Na determinada mediante la técnica de inductively-coupled plasma analysis.



**Fig. 1.18:** Estructura cristalina del compuesto  $Na_{0.7}CoO_2$  (a) y  $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$  (b), distribución de los octaedros de O alrededor de los Co formando una red triangular (c) y desdoblamiento de los niveles de energía del Co. Figuras extraídas de las referencias [1.84], [1.94] y [1.88], respectivamente.

La susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) para  $x=0.66$  puede ser ajustada mediante una ley de Curie-Weiss  $\chi = C / (T + \theta)$  con  $\theta \sim 70K$ . A medida que  $x$  se incrementa respecto de ese valor, se observa que  $\chi$  tiende a saturar para temperaturas de aprox. 20K, que es consistente con la incremento de la magnetización ( $\sim 0.03\mu_B/Co$ ). Para concentraciones menores de Na, la divergencia tipo Curie-Weiss es sistemáticamente reducida, hasta ser suprimida para  $x=0.5$ . Analizando más en detalle esta composición se destaca la presencia de dos picos en temperaturas 88K y 53K (indicado con flechas en **fig. 1.20 (A)**). Finalmente  $x=0.31$  presenta poca dependencia de la  $\chi$  con la temperatura, aunque el valor es mucho mayor que los esperado para la susceptibilidad de Pauli en metales.





**Fig. 1.19:** Diagrama de fase en función de la concentración de Na, donde SDW simboliza un estado de ondas de densidad de espín. Figura extraída de la referencia [1.85].

Contrariamente a la evolución suave de  $\chi$  con  $x$ , la resistividad paralela al cristal ( $\rho$ ) tiene un cambio de comportamiento al pasar por  $x=0.5$ . Para  $x$  en el rango 0.68-0.75, la  $\rho$  es metálica. En el compuesto con  $x=0.75$  el quiebre de la  $\rho$  a los 20K refleja el inicio de un ordenamiento magnético débil, que no se registra para  $x=0.68-0.71$  donde la  $\rho$  presenta una dependencia lineal con  $T$  a baja temperatura. Este estado metálico desaparece por completo para  $x=0.5$ , dando lugar a un comportamiento aislante. La  $\rho$  presenta un incremento leve en el rango de alta temperatura con una pequeña anomalía en 88K, mientras que por debajo de 53K crece abruptamente. Este estado aislante está confinado en un intervalo muy próximo a  $x=0.5$ , dado que para  $x=0.31$  se recupera el estado metálico presentando además una dependencia tipo  $T^{-2}$  para temperaturas inferiores a los 30K.

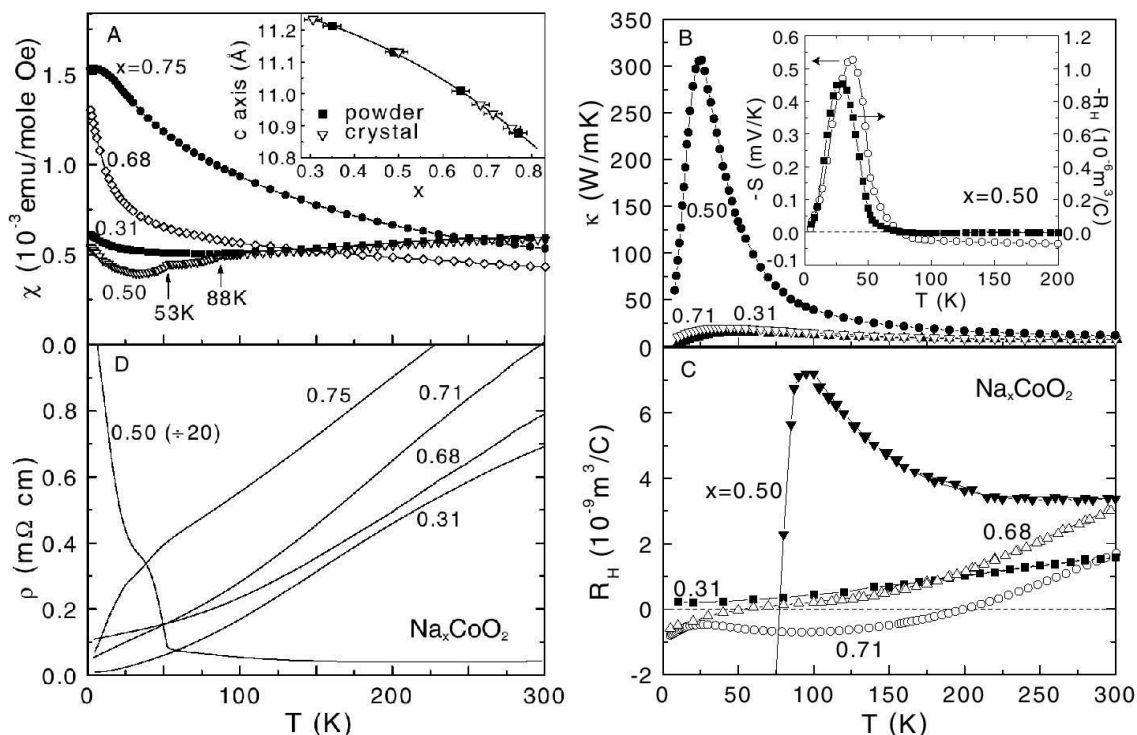
En las muestras metálicas ( $x=0.31$  y  $0.75$ ) la conductividad térmica ( $\kappa$ ) no tiene una variación apreciable con la temperatura, mientras que para  $x=0.5$  se evidencia claramente un pico para  $T < 53K$  alcanzando los 300W/mK, valor obtenido únicamente en aislantes como el cuarzo o el diamante. Este resultado junto con la información obtenida por difracción de rayos X proveen fuerte evidencia que los iones de Na se ordenan para  $x=0.5$  con correlación de largo alcance aún a 300K.

Las mediciones de coeficiente Hall ( $R_H$ ) han permitido profundizar el estudio del estado aislante. Para  $x=0.5$  y temperatura superior a 200K,  $R_H$  es independiente de  $T$  y con densidad de huecos mayoritaria, alcanzando un máximo para  $T \sim 88K$ . A partir de esta temperatura presenta una caída brusca hasta un valor 250 veces más grande en magnitud que a temperatura ambiente, lo que equivale a una disminución de dos órdenes de magnitud de la densidad de portadores. Otros estudios de  $R_H$  han puesto de manifiesto un comportamiento anómalo a alta temperatura para  $x=0.68$ <sup>[1.95]</sup>.

[1.95] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava y N. P. Ong, cond-mat 0305455.

Resultados similares se han reportado al estudiar el poder termoeléctrico ( $S$ ) en estos compuestos.  $S$  presenta un cambio de signo cerca de 88K y un decrecimiento importante hasta alcanzar un mínimo por debajo de 53K.

Por otro lado, el hecho que para  $x=0.5$  tanto  $R_H$  como  $S$  tiendan a cero a baja temperatura implica que el estado fundamental presenta simetría partícula-hueco.



**Fig. 1.20:** Susceptibilidad magnética( $\chi$ ) (A), Conductividad térmica( $\kappa$ ) (B), Coeficiente Hall( $R_H$ ) (C) y resistividad eléctrica( $\rho$ ) (D) en función de la temperatura en cristales de  $Na_xCoO_2$  con  $x$  determinado mediante la técnica de Inductively-coupled plasma analysis. La medición de  $\chi$  se realizó con un campo aplicado de 5T paralelo al cristal. En la figura inserta en (A) se presenta la dependencia del parámetro de red  $c$ , medido por difracción de rayos X, en función de la concentración de Na. El valor alcanzado en el pico de  $\kappa$  que presenta la muestra con  $x=0.5$  es comparable con el del cuarzo. En la figura inserta en (B) se presenta el poder termoeléctrico y el coeficiente Hall para  $x=0.5$ . En (C) se puede observar que la curva de  $R_H$  para  $x=0.5$  es totalmente diferente a la de las demás concentraciones. Figuras extraídas de la referencia [1.85].

## **1.10 Motivación**

En esta tesis se presentarán resultados en manganitas y cobaltitas bajo presión. La posibilidad de aplicar presión sobre un material provee un método poderoso que permite modificar su volumen en forma continua sin alterar la composición química. Consecuentemente otorga la capacidad de variar las distancias interatómicas, de los enlaces y las interacciones que suelen determinar las propiedades del compuesto. Es decir permite modificar la estructura en forma “limpia” y controlada.

El estudio de manganitas dopadas con electrones puede ser clave para entender si los polarones son relevantes o no en la dependencia de la  $T_C$  con la presión. Dado que la densidad electrónica de los niveles  $e_g$  es baja, menor al 50%, la deformación Jahn-Teller está desfavorecida por lo que se espera que los efectos polarónicos asociados a esta deformación no sean importantes y que no tengan influencia relevante en las propiedades de transporte o magnéticas, tal como ocurre en el caso de compuestos dopados con huecos. Por lo tanto, se espera una dependencia de  $T_C$  con presión menor que en el caso de dopaje con huecos, lo que pondría en evidencia la importancia de considerar otro tipo de portadores de carga, polarones magnéticos o de estructura, ya descritos en estudios de manganitas con dopaje de electrones<sup>[1.96]</sup>; junto con la importancia de aportar resultados en este rango del diagrama de fase que ha sido poco estudiado.

En el caso de compuestos dopados con huecos, ya fue mencionada la necesidad de considerar una contribución adicional al modelo de doble intercambio. Como las consideraciones polarónicas resultan insuficientes para explicar cuantitativamente el efecto de la presión sobre la temperatura de transición ferromagnética es interesante presentar una interpretación alternativa para explicar las propiedades observadas. Por otro lado, la mayoría de los estudios bajo presión realizados fueron centrados en la composición  $x=0.3$ , donde  $x$  representa la concentración de  $Mn^{+4}$ , por lo que sería interesante extender los estudios a  $x=0.2$ .

Al presentar lo que ocurre en las manganitas al ser depositada sobre un sustrato quedó en evidencia que es análogo a aplicar presión en direcciones particulares, es decir uniaxialmente. Sería interesante poder discriminar qué parámetro estructural se modifica en este tipo de materiales y discernir las similitudes que presenta respecto de un compuesto masivo o “bulk”, y a partir de esto poder interpretar resultados de estudios realizados bajo presión uniaxial.

Finalmente en las cobaltitas de  $Na_xCoO_2$  la presión permitiría variar la distancia entre los planos de  $CoO_2$  y por lo tanto modificar las interacciones entre los portadores y los iones de Na aportando información importante para el entendimiento de la aparición del estado superconductor al hidratar.

Esta tesis estará organizada de la siguiente manera: en el capítulo dos se describirán las técnicas experimentales empleadas y un breve resumen de la síntesis y propiedades estructurales de las muestras estudiadas. También serán exhibidos los desarrollos mecánicos realizados durante la realización del presente trabajo. El capítulo tres será dedicado a la presentación y discusión de los resultados obtenidos en manganitas. En la primer sección se presentan los estudios sobre manganitas dopadas con electrones, en la siguiente con dopaje de huecos. Finalmente se exhibirán resultados en films bajo presión uniaxial junto con la interpretación de estudios presentados en la bibliografía. En el cuarto capítulo se presentará el estudio de cobaltitas de  $Na_xCoO_2$ . Las conclusiones y perspectivas futuras serán expuestas en el capítulo cinco.

---

<sup>[1.96]</sup> C.Batista, et al., Phys.Rev.B **58**, R14689(1998). Y.Chen y P.Allen, Phys.Rev.B **64** pág. 64401 (2001)

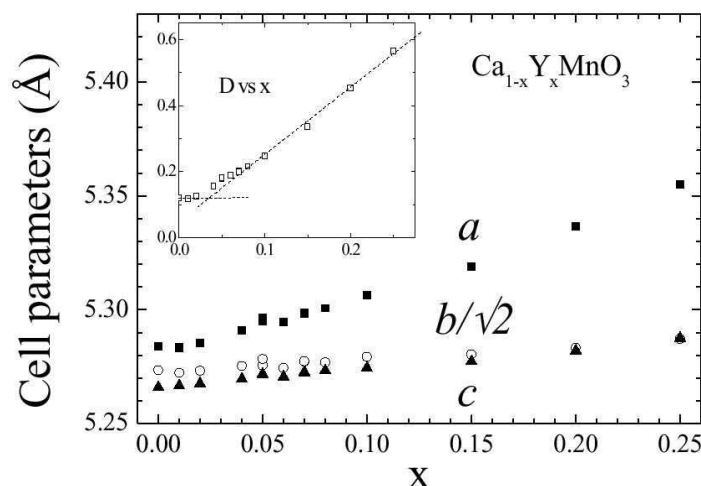
## Capítulo 2: Técnicas Experimentales

En esta tesis se han medido propiedades de transporte y magnéticas de manganitas dopadas con electrones y huecos, como así también de cobaltitas de Na ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ), en todos los casos bajo presión hidrostática o cuasi-hidroestática. Este capítulo será dedicado a la descripción de: la síntesis de las muestras, la técnica de alta presión y de medición empleadas.

### 2.1 Muestras

#### 2.1.1 Manganitas dopadas con electrones

Las muestras policristalinas de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  fueron sintetizadas mediante el método de reacción de estado sólido<sup>[2.1]</sup>. Para  $0 \leq x \leq 0.25$  los difractogramas de rayos X a temperatura ambiente permitieron asegurar que los compuestos presentan una fase única y fueron refinados a partir de una estructura ortorrómbica  $P_{nma}$ . Se detectó una deficiencia en el contenido de oxígeno de 1%, pero estudios previos<sup>[2.1]</sup> en  $x=0.10$  mostraron que las propiedades magnéticas no se ven afectadas por este nivel de no-estequiometría. En la **fig. 2.1** se presenta la evolución de los parámetros de red con el dopaje  $x$ . La distorsión estructural aumenta con  $x$  y puede ser evaluada mediante la deformación ortorrómbica<sup>[2.2]</sup>  $D = \frac{1}{3} \sum (a_i - \langle a \rangle) / \langle a \rangle$ , donde  $a_i$  corresponde a los parámetros de red  $a$ ,  $c$  y  $b/\sqrt{2}$ , y  $\langle a \rangle = (\mathbf{a} \mathbf{b} \mathbf{c} / \sqrt{2})^{1/3}$  (ver figura inserta en **fig. 2.1**). El ángulo de tilting entre los octaedros  $\text{MnO}_6$ , producidos por el desplazamiento del oxígeno apical del eje  $b$ , varía desde  $10^\circ$  para  $x=0$  a  $16^\circ$  para  $x=0.25$ <sup>[2.1]</sup>, mientras que la rotación alrededor del eje  $b$  permanece constante en  $11.5^\circ$ . Este incremento del ángulo de tilting induce el incremento de la deformación estructural con  $x$ .



**Fig. 2.1:** Dependencia de los parámetros de red del compuesto  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  para  $0 < x < 0.25$ . En la figura inserta se presenta la distorsión estructural en función del mismo parámetro obtenida a partir de la deformación ortorrómbica (ver texto). Figura extraída de referencia [2.3].

<sup>[2.1]</sup> D. Vega, G. Polla, A. G. Leyva, P. König, H. Lanza, A. Esteban, H. Aliaga, M. T. Causa, M. Tovar y B. Alascio B, J. Solid State Chem. **156** pág. 458 (2001)

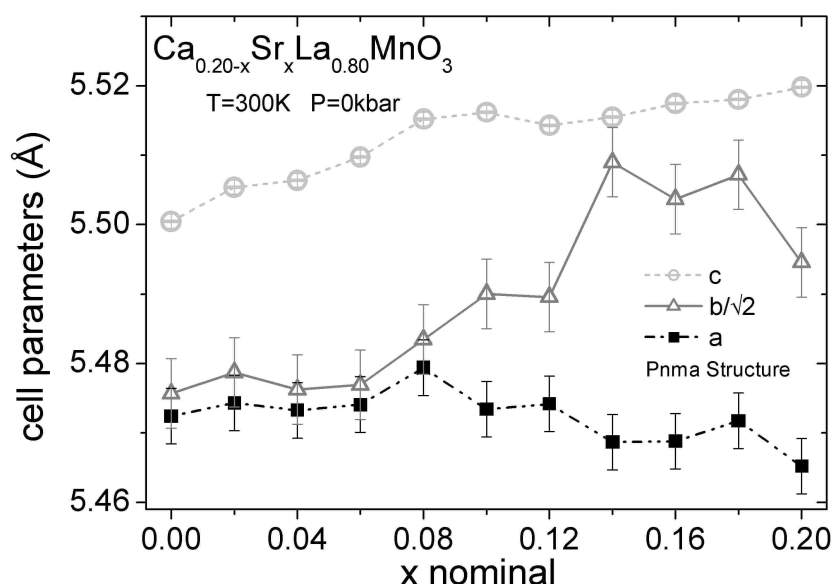
<sup>[2.2]</sup> K. Knížek, Z Jiráček, E Pollert y F. Zunová, J. Solid State Chem. **100** pág. 292 (1992).

<sup>[2.3]</sup> H. Aliaga, M. T. Causa, M. Tovar, A. Butera, B. Alascio, D. Vega, G. Leyva, G. Polla y P. König, cond-mat 0211242.

En el caso de muestras de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  fueron preparadas mediante el método de reacción de estado sólido a través de cantidades estequiométricas de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$  a 1000 C en atmósfera de aire, luego prensadas en pastillas con forma de paralelepípedo y sinterizadas durante 12 horas a 1500 C. La pureza, homogeneidad y composición de las muestras fueron verificadas mediante difracción de rayos X, difracción de electrones y espectroscopia por energía dispersada (EDS) [2.4].

### 2.1.2 Manganitas dopadas con huecos

La síntesis de la serie de muestras del sistema  $\text{Ca}_{0.20-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.20$ ) fue realizada en el Departamento de Física de Tandara, CAC, CNEA mediante el método de liquid-mix a partir de citratos metálicos. Luego de realizar tratamientos térmicos a 500C durante 10 horas y a 1400 C durante 16 horas, el polvo obtenido fue molido y sinterizado en pastillas de  $(1 \times 1 \times 5) \text{ mm}^3$  durante 2 horas a 1400 C. Los difractogramas de Rayos X mostraron que todas las muestras presentan una única fase cristalina; obteniéndose además los parámetros de red, para las distintas concentraciones nominales de Sr (x) (ver **fig. 2.2**).



**Fig. 2.2:** Dependencia de los parámetros de red a temperatura y presión ambiente en función del contenido nominal de Sr, obtenidos a partir de refinamiento Rietveld (las líneas son guía para el ojo).

### 2.1.3 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

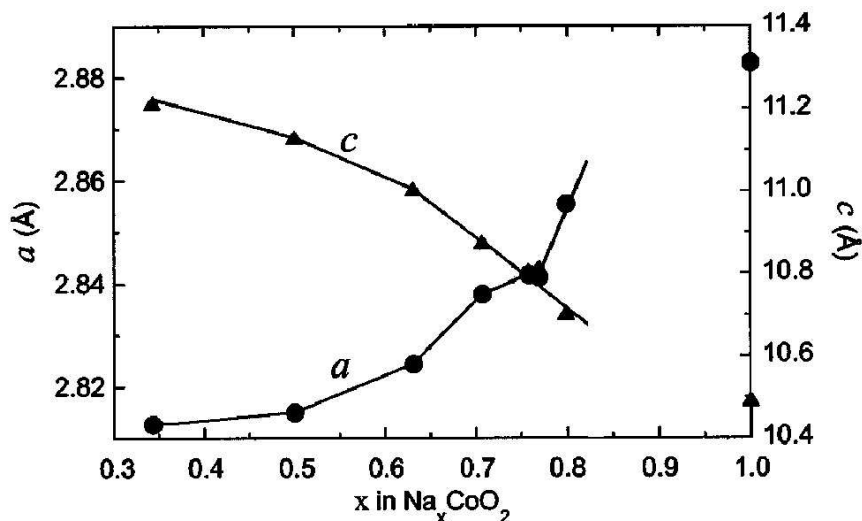
La síntesis de polvo de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  se llevó a cabo mediante la reacción de estado sólido de cantidades estequiométricas de  $\text{Na}_2\text{CoO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en atmósfera de oxígeno a 800 C [2.5]. Para obtener el dopaje de Na deseado se disolvió la muestra en soluciones de  $\text{I}_2$  (0.2 M, 0.04 M) o de  $\text{Br}_2$  (1.0 M) en acetonitrilo. Luego de cinco días a temperatura ambiente y agitación magnética permanente, se realizó el lavado con abundante cantidad de acetonitrilo. De este proceso se obtuvieron varias muestras que fueron analizadas mediante el método de ICP-AE para determinar el contenido de Na. Los

[2.4] C. Martin, A. Maignan, F. Damay, M. Hervieu y B. Raveau, J. Solid State Chem. **134** pág.198 (1997)

[2.5] Q. Huang, M.Foo, R.Pascal Jr., J. Lynn, B. Toby, T. He, R. Cava, Phys. Rev. B **70** pág. 184110 (2004)

parámetros de la celda unidad fueron determinados mediante XRD de polvo (ver **fig. 2.3**).

Combinando las técnicas de difracción de rayos X en polvo (XRD) y experimentos de inductively-coupled plasma analysis (ICP), se midió la variación del parámetro de red  $c$  en función del contenido de  $Na(x)$ .



**Fig. 2.3:** Parámetros de red en función del contenido de Na en el compuesto  $Na_xCoO_2$ . Figura extraída de referencia [2.5].

## 2.2 Técnica de alta presión

La técnica de la alta presión provee un método poderoso para modificar el volumen de una muestra, y consecuentemente las distancias interatómicas, de los enlaces y las interacciones que suelen determinar las propiedades de un material. La aplicación de alta presión puede producir transiciones de fase estructurales, electrónicas, polimerización de sustancias orgánicas y muchos otros fenómenos<sup>[2.6; 2.7]</sup>.

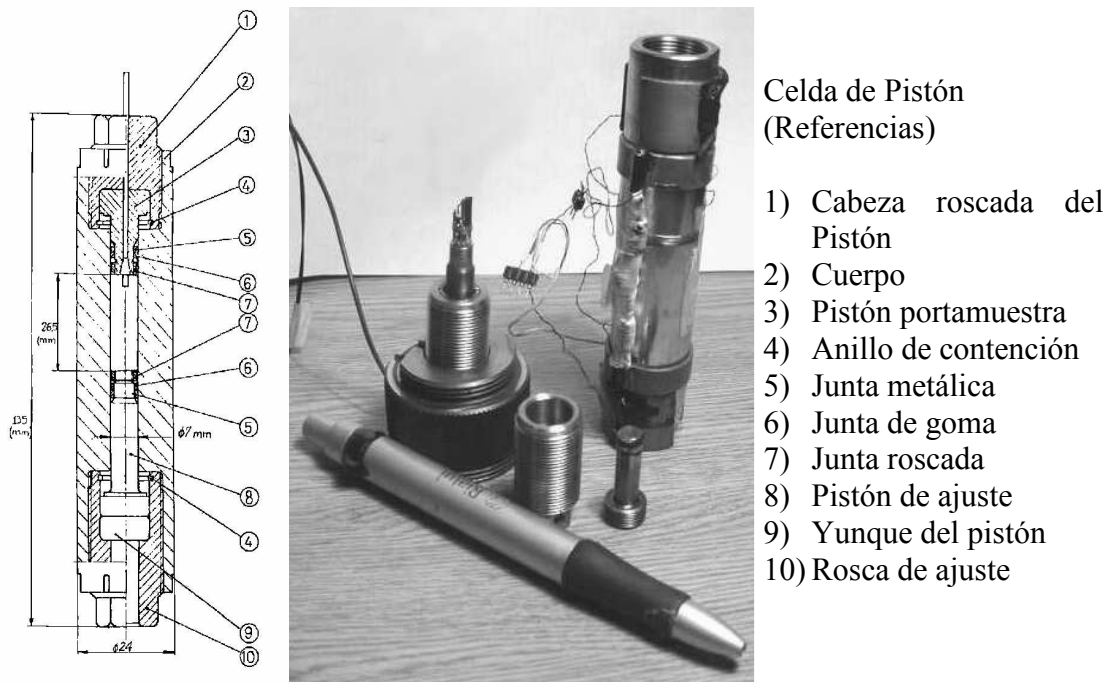
### 2.2.1 Celda de pistón

Una de las características más importantes que poseen las celdas de cilindro-pistón es la hidrostaticidad y el gran volumen donde se puede generar la alta presión. Como lo indica su nombre consiste de un pistón que ejerce presión en un medio líquido donde se ubica la muestra y el manómetro. Su diseño es mucho más sencillo que el de otras celdas (celdas de yunque de Bridgmann, de Drickamer y de diamante natural) pero se alcanzan presiones inferiores. La celda utilizada en este trabajo permite alcanzar los 12 kbar, mientras que, por ejemplo en el caso de la de yunque de diamante se llega a 400 kbar y en las de diamante natural a los 4000 kbar. La celda de pistón empleada consta de un cuerpo principal cilíndrico de Cobre Berilio con dos pistones del mismo material que se enroscan en ambos extremos (ver **fig. 2.4**). Todas las piezas son del mismo material para mantener su elasticidad aún a bajas temperaturas. El pistón portamuestra posee diez alambres de medición, seis para las mediciones en las muestras y cuatro para el sensor de la presión. El medio presurizante comúnmente usado y que

<sup>[2.6]</sup> P. Bridgman, The Physics of High Pressure, G.Bell & Sons LTD, 1958.

<sup>[2.7]</sup> M. Eremets, High Pressure Experimental Methods, Oxford University Press Inc, New York, 1996.

tiene demostrada hidrostaticidad [2.8,2.9] es una mezcla 50/50 de kerosene y aceite de transformador.



Celda de Pistón  
(Referencias)

- 1) Cabeza roscada del Pistón
- 2) Cuerpo
- 3) Pistón portamuestra
- 4) Anillo de contención
- 5) Junta metálica
- 6) Junta de goma
- 7) Junta roscada
- 8) Pistón de ajuste
- 9) Yunque del pistón
- 10) Rosca de ajuste

**Fig. 2.4:** Celda de pistón de altas presiones. **(Izq.):** esquema de la misma.

**(Der.):** foto con detalle de todas las piezas.

El montaje para mediciones de resistividad se realiza adhiriendo la muestra al pistón portamuestra mediante grasa de vacío, soldando los alambres de Cobre de la misma a los terminales de la celda con estaño, introduciendo este pistón en el cilindro y enroscándolo firmemente. Una vez hecho esto se sostiene el cilindro con un soporte vertical y se llena la cavidad con la mezcla líquida. Se coloca el segundo pistón y se enrosca hasta sellar la cavidad, a partir de lo cual ya es posible introducir las sucesivas presiones. Esto se realiza con una prensa hidráulica, ejerciendo una fuerza sobre el yunque del pistón móvil superior y girando la rosca de ajuste. Es importante tener en cuenta que la estanqueidad de la cavidad es asegurada por un par de sellos (uno de caucho y otro metálico), que deben ser removidos con cada apertura de la celda. El primero de éstos está en contacto con el líquido presurizante y permite sellar la cavidad en el rango de presiones bajas, hasta 1 kbar; mientras que el metálico lo hace para valores superiores.

La medición de la presión se realiza mediante un alambre de manganina ubicado en el interior de la celda. Se mide la resistencia de dicho alambre ( $R$ ) y se utiliza la relación

$$P = a(\Delta R / R_o) + b(\Delta R / R_o)^2 \quad [\text{ec. 2.1}],$$

donde  $P$  es la presión en kbar,  $\Delta R = R(P) - R_o$ ,  $R_o$  es la resistencia cuando la celda es presurizada a mano y  $a, b$  constantes cuyos valores a temperatura ambiente son  $a = 395.3, b = 200$  [2.8, 2.10].

[2.8] A. Jayaraman, A. Hutson, J. Mc Fee, A.S. Coriel, R.G. Maimes, Rev. Sci. Instr. **38** pág. 1 (1967).

[2.9] E. S Itskevich, Cryogenics **4** pág. 365 (1956).

[2.10] M. Eremets, High Pressure Experimental Methods, pág. 226, Oxford University Press Inc, New York, 1996.

### **2.2.2 Reparación de una celda de presión hidrostática**

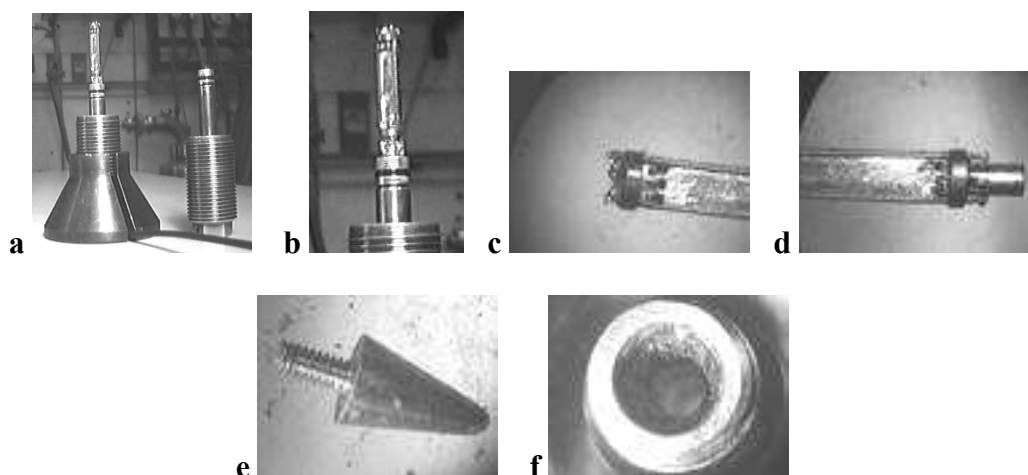
Dado que en una de las celdas de presión hidrostáticas se cortaron varios cables de cobre que conectan los pines interiores con los conectores exteriores fue necesario rehacer el sello estanco del pistón portamuestra por donde salen dichos cables. Esta tarea tiene cierta complejidad puesto que dicho sello debe soportar la diferencia de presión entre el interior y el exterior (de hasta 12 kbar  $\cong$  12.000 atm), pero a su vez tiene que permitir que haya cables pasantes conservando las condiciones de los mismos y la estanqueidad de la cavidad.

Para tal efecto primero se desarmó el pistón portamuestra, que cuenta de tres piezas: el portamuestra (ver **fig. 2.5 b, c y d**), un cono con una terminación roscada (**fig. 2.5 e**) y un soporte principal con un orificio pasante y una parte cónica (**fig. 2.5 f**).

El portamuestra permite alojar la muestra a medir y conectar los respectivos contactos mediante los seis pines que tiene para tal fin. Además tiene otros cuatro pines para medir la resistencia de un alambre de manganina utilizado como sensor de presión. Uno de sus extremos está roscado de manera de fijarlo al cono. Este a su vez se coloca en la parte cónica del soporte principal dejando cierto espacio entre uno y otro para introducir los cables que conectan el interior con el exterior. Se utilizaron fueron de Cu de 100 $\mu$ m de diámetro,

Para lograr la estanqueidad del sello y evitar el estrangulamiento de los cables debe utilizarse un pegamento entre el cono y el soporte principal. Este material debe ser resistente a esfuerzos de fluencia y compresión, y a su vez debe soportar ciclados en temperatura entre ambiente y helio líquido. El compuesto utilizado fue Stycast<sup>®</sup> Epoxy 2850-FT, Catalyst 9 mezclado con polvo de pirofilita (proporción aproximada 10:1).

En primer lugar se pasaron los cables distribuyéndolos uniformemente en torno de la superficie cónica del soporte principal (ver **fig. 2.6 a y b**). En total se pasaron 14 cables, doce de Cu y dos de constantan de 100 $\mu$ m de diámetro; éstos últimos para ser utilizados, de ser necesario, como termocupla de Cu-constantan.



**Fig. 2.5:** Fotos de los distintos componentes del pistón portamuestra. **a** Pistón portamuestra y pistón superior. **b** Pistón portamuestra donde se observa el portamuestra propiamente dicho en la parte superior y en detalle en **c** y **d**. **e** Cono con terminación roscada donde se fija el portamuestra, y **f** vista del extremo cónico y el orificio pasante del soporte principal donde se inserta el cono y pasan los cables que conectan el interior de la celda con el conector exterior.

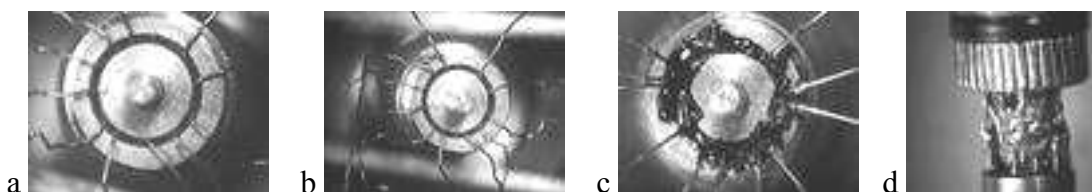


Luego se cubrió con la mezcla Stycast-polvo de pirofilita tanto la superficie cónica con los cables como la del cono roscado. Se espolvoreó polvo de pirofilita en ambas zonas y se introdujo el cono (ver **fig. 2.6 c**). Luego de dejar fraguar a temperatura ambiente por una semana se enroscó el portamuestra en el cono y se soldaron los cables a las terminaciones de los pines (ver **fig. 2.6 d**).

La utilización de Stycast<sup>®</sup> Epoxy 2850-FT, Catalyst 9 se debe a que presenta una excelente respuesta al ciclado térmico, muy baja expansión térmica y contracción durante el fraguado, muy buen aislante eléctrico, mezclado y aplicación a partir de dos componentes fluidos resultando en una mezcla viscosa que facilita la aplicación en superficies de difícil acceso, resistente a solventes químicos.

La pirofilita tiene un altísimo coeficiente de fricción, y aunque posee una tensión de fluencia relativamente baja (lo cual no es deseable) la misma crece exponencialmente al estar sometida bajo presión hidrostática. Por lo tanto, si bien en el borde exterior del cono, la pirofilita no tiene gran resistencia, a medida que vamos hacia el interior del mismo la presión crece y consecuentemente la resistencia de la misma.

Esta reparación ha permitido volver a utilizar la celda de presión, pero además permitió adquirir pericia en el arreglo de este tipo de dispositivos.



**Fig. 2.6:** **a** y **b** Detalle de la distribución de los cables en el soporte principal con el cono colocado. **c** Foto luego de colocar el Stycast<sup>®</sup> Epoxy 2850-FT, Catalyst 9 en las superficies del soporte principal y el cono. **d** Conexión de los cables a los pines del portamuestra en el interior de la celda. Tamaños característicos: 5mm.

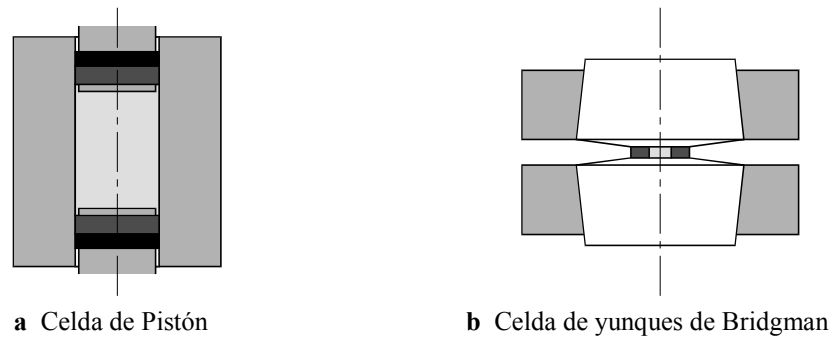
### **2.2.3 Celda de Yunques, configuración de Bridgman.**

Las celdas de yunques de Bridgman (**fig. 2.7 b**) se utilizan para lograr presiones cuasi-hidrostáticas mayores a 50 kbar. Originalmente se utilizaban yunques de carburo de tungsteno logrando presiones de hasta 80 kbar, pero en la actualidad con la aparición de compuestos sinterizados de diamante de buena calidad se puede llegar a 400kbar.

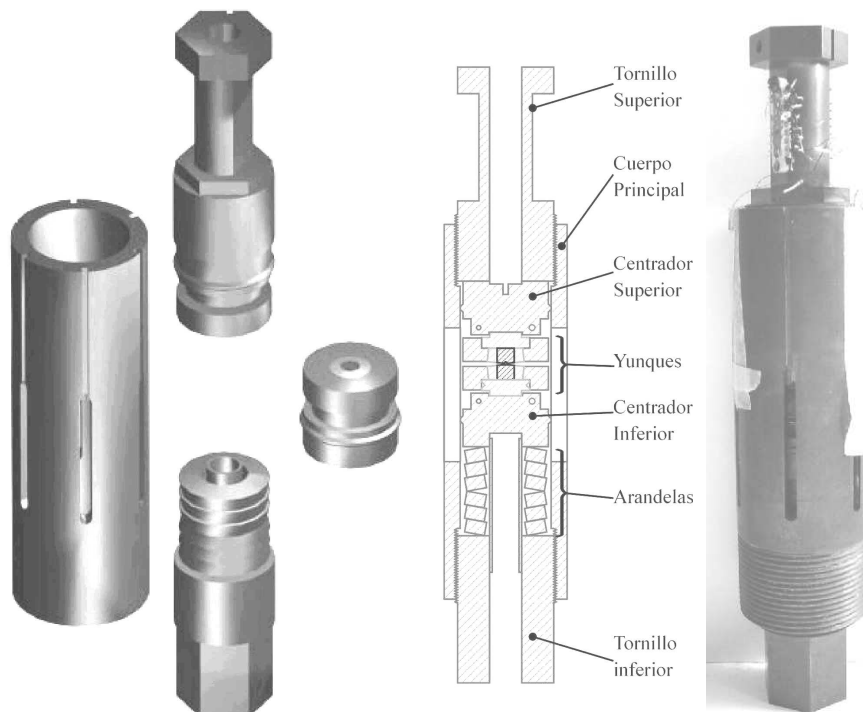
En estas celdas el medio presurizante se rodea lateralmente por un anillo contenedor, este conjunto es comprimido axialmente por ambos yunques. Si la altura del conjunto celda-anillo es pequeña respecto a su diámetro, las fuerzas de fricción generadas en el anillo contenedor son predominantes y permiten que se establezca un alto gradiente de presión. Resulta evidente que el material utilizado para el anillo debe poseer un alto coeficiente de fricción. El volumen de la celda suele ser de  $1\text{mm}^3$ , esto es mucho menor que el de una celda de pistón.

La junta delgada en forma de anillo se hace de pirofilita y tiene aproximadamente 2 mm de diámetro exterior, 1 mm de diámetro interior, 100 a 170  $\mu\text{m}$  de espesor. Como medio presurizante se utiliza esteatita dado que tiene propiedades similares a la de un líquido, baja tensión de fluencia y baja compresibilidad.

Un cuerpo principal de Cu-Be con dos soportes roscados del mismo material en sus extremos aloja en su interior el conjunto yunques, anillo de pirofilita, discos de esteatita y muestra, y es el encargado de contener la fuerza luego de ser aplicada mediante una prensa (ver **fig. 2.8**).



**Fig. 2.7:** Esquema de los dos tipos de celdas de presión utilizados. En general el volumen de la celda es llenado con algún medio comprimible (□), el cual es contenido por un material que cumple la función de soporte (■). Los yunques suelen fabricarse con materiales muy resistentes a la compresión como carburo de tungsteno o diamante (□) mientras que para el resto del conjunto se utilizan materiales duros pero de más fácil maquinado, como Cobre-Berilio, Acero (■).



**Fig. 2.8:** Componentes del equipo de alta presión (izquierda), corte transversal de los mismos (centro, fig. extraída de Tesis de Doctorado Miguel Monteverde Junio 2005) y foto del equipo armado (derecha).



**Fig. 2.9:** Foto de un montaje típico para la medición de resistencia: a cuatro terminales de una muestra (a la derecha) y un filamento de plomo (manómetro, a la izquierda), todo rodeado por un anillo de pirofilita.

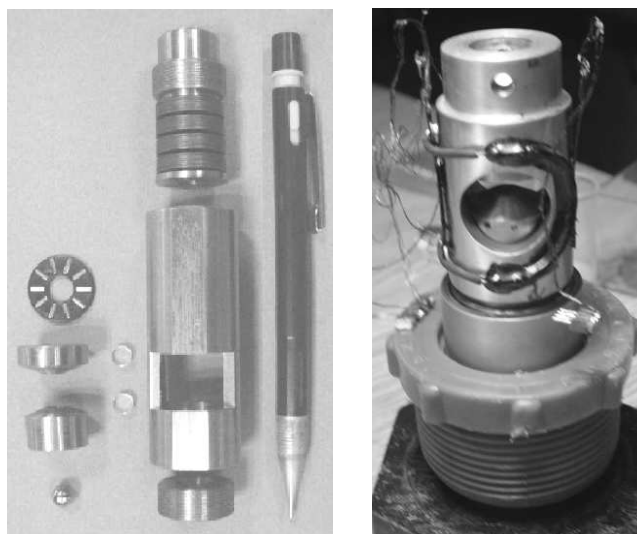
La medición de la presión se realiza mediante una curva de calibración Presión-Fuerza o mediante el corrimiento de la transición superconductor del plomo.

Un montaje típico de este tipo celdas se puede observar en la **fig. 2.9**, donde se aprecian los alambres de platino colocados para la medición a cuatro terminales de la resistencia de la muestra (a la derecha en la **fig. 2.9**), un filamento de cuya resistencia fue medida a dos terminales plomo (a la izquierda en la **fig. 2.9**) y el disco de pirofilita rodeando el conjunto.

### **2.2.4 Celda de presión uniaxial**

Tal como se mencionó anteriormente, las celdas de pistón permiten aplicar presión hidrostática sobre una muestra. Ahora bien, en general cualquier material cristalino tiene distintas compresibilidades a lo largo de los diferentes ejes cristalinos, por lo tanto la posibilidad de poder presionar en una de estas direcciones permite obtener información muy interesante y complementaria con la técnica hidrostática. En la mayoría de los materiales que se estudian, la tensión de fluencia es baja, por lo tanto el rango de presión uniaxial en el que se realizan los experimentos es uno o dos ordenes de magnitud menor ( $P < 0.1$  kbar) que en el caso de presión hidrostática. Este hecho es muy importante a la hora de construir una de estas celdas, dado que los materiales que se utilicen estarán sometidos a esfuerzos mucho menores. Por lo tanto el acero y el bronce son en general los materiales empleados para el maquinado de estas celdas (ver **fig. 2.10**).

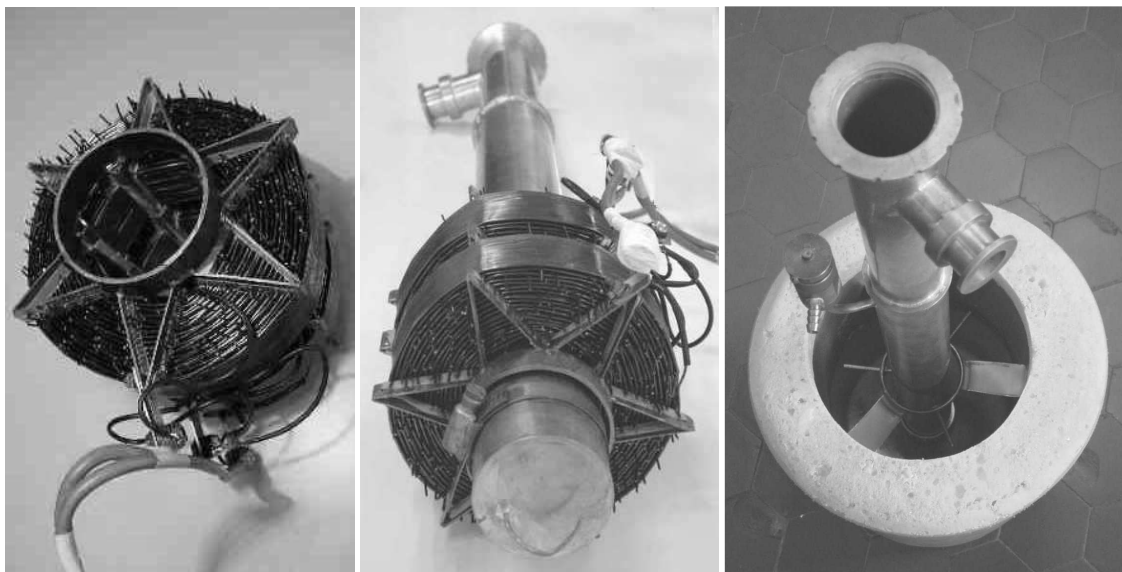
Para calcular la presión aplicada se mide por un lado el desplazamiento de la rosca superior (ver **fig. 2.10 Izq.**) que comprime el resorte de conocida constante elástica, y por otro la superficie de la muestra. La colocación de contactos sobre el compuesto a medir se realiza mediante el uso de una cinta plástica inyectada con pistas de cobre en su interior (típica cinta de circuitos integrados). Al quitar el aislante eléctrico superior de estas pistas se obtiene una superficie aislante con hilos conductores que generarán los contactos. El beneficio principal de esta técnica de contactos es que se obtiene una superficie plástica que se amolda a las posibles irregularidades de la superficie de la muestra distribuyendo homogéneamente la presión.



**Fig. 2.10:** Celdas de presión uniaxial. (**Izq.**) Detalle de todas las piezas de una de las celdas. (**Der.**) Celda especialmente diseñada para realizar mediciones bajo campo magnético.

### **2.3 Campo magnético (0.5 T)**

Para la realización de las mediciones bajo campo magnético aplicado se utilizó un conjunto de bobinas en configuración de pseudo par de Helmholtz (ver **fig. 2.11(Izq.)**). Estas bobinas fueron enteramente diseñadas y construidas en el Laboratorio de Bajas Temperaturas (LBT) (en colaboración con el Dr. M. Monteverde y el Lic. D. Zocco), son refrigeradas en nitrógeno líquido y permiten generar 0.5 T con una corriente aplicada de 50 A. El diseño fue pensado para que el campo sea homogéneo en un volumen de aproximadamente 150 cm<sup>3</sup>.



**Fig. 2.11:** (Izq.) Bobinas en configuración de pseudo par de Helmholtz, los alambres que se observan transversales al bobinado permite mejorar la refrigeración de las espiras interiores; (Centro) Bobinas junto con el crióstato. En primer plano se puede observar el capilar (en forma de “medialuna”); (Der.) Conjunto completo bobinas-crióstato-recipiente contenedor de nitrógeno. La válvula que se observa a la izquierda del crióstato permite hacer vacío en la doble pared que aísla en baño de nitrógeno del interior de la cámara.

El crióstato utilizado también fue diseñado y construido en su totalidad en LBT, cuenta con una cámara interior donde se aloja la caña de medición aislada del baño de nitrógeno líquido por una doble pared con vacío (ver **fig. 2.11(Centro)**). En el extremo superior se encuentra una brida transversal que permite realizar vacío en el nitrógeno líquido alojado en el interior de la cámara y poder alcanzar así temperaturas inferiores a los 77 K (la mínima temperatura alcanzada en este crióstato fue de 55 K). Se colocó un capilar en el extremo inferior del crióstato que conecta el interior de la cámara con el baño exterior de nitrógeno para mantener el nivel del líquido criogénico en el interior al realizar vacío (ver **fig. 2.11(Centro)**).

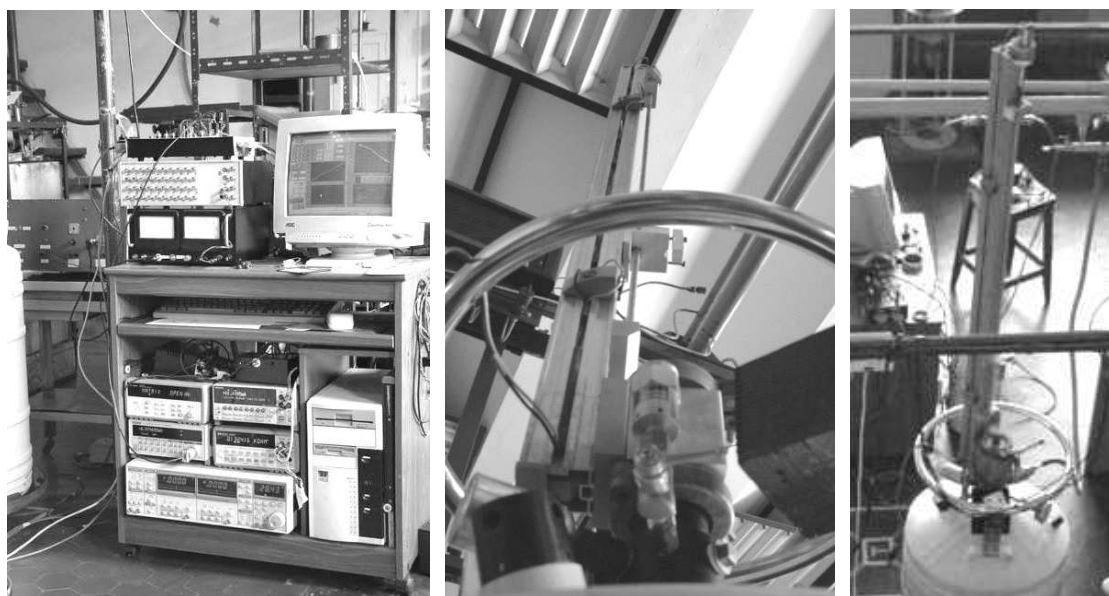
Con este conjunto de bobinas-crióstato (ver **fig. 2.11(Der.)**) se pueden realizar mediciones bajo presión y campo magnético (hasta 0.55 T) para temperaturas en el rango de 55 K a 300 K, rango ideal de variables para las muestras que se estudiaron. El principal beneficio de este aparato es la posibilidad de evitar el uso de helio líquido que requiere muchos más cuidados y precauciones.

## **2.4 Resistividad y Susceptibilidad alterna**

Las propiedades medidas en los compuestos estudiados son resistividad eléctrica, susceptibilidad alterna y magnetización.

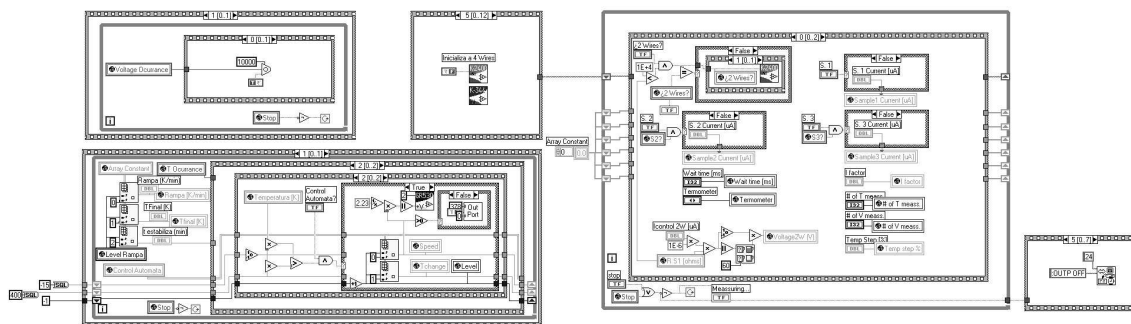
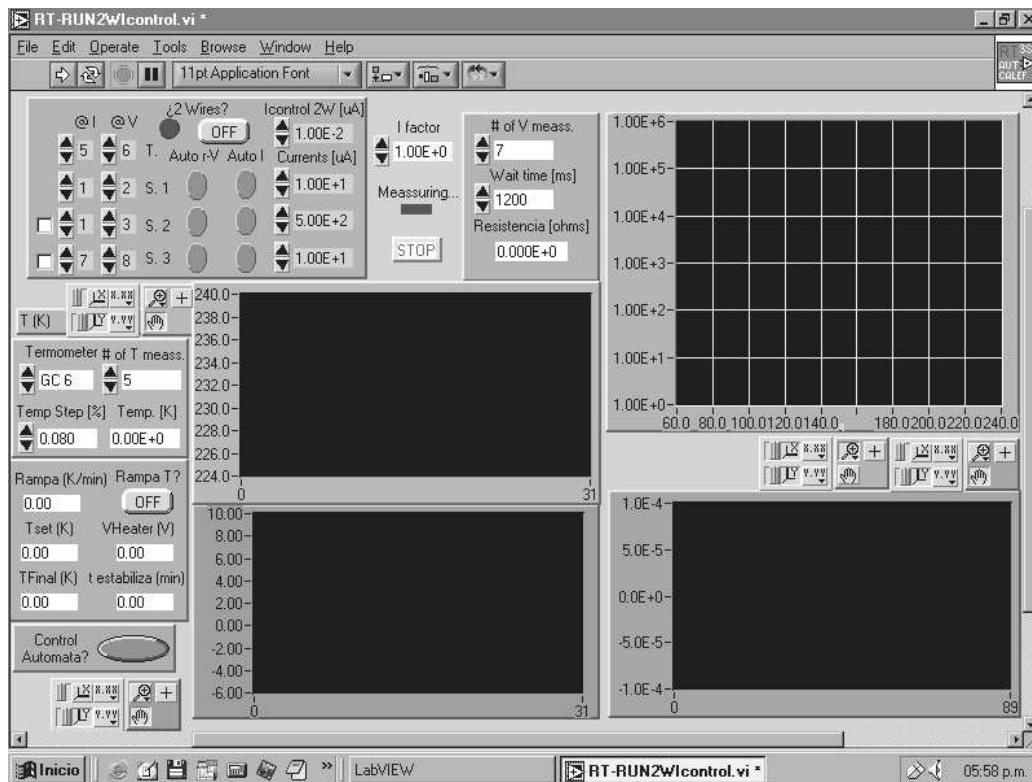
Las primeras dos propiedades pueden ser fácilmente medidas bajo presión hidrostática dado que las celdas así lo permiten. La medición de la temperatura se realizó mediante un termómetro (resistencia de platino, de glass carbon o diodo) adherido con barniz de uso criogénico (GE 7031) en la parte central del cuerpo principal de la celda. El termómetro se coloca en la parte exterior porque no está calibrado a presión ambiente y no soporta presión. Se debe tener presente que esta disposición del termómetro introduce una incerteza sistemática, pero que no supera 1K entre ascenso y descenso de temperatura. La variación de temperatura se realiza acercando la celda de presión al líquido criogénico (nitrógeno o helio) almacenado en un termo especialmente diseñado y mediante un calefactor adherido a la celda de presión. Para disminuir la irreversibilidad térmica por el fuerte gradiente de temperatura que se establece en los extremos de la celda, ésta es introducida dentro de una camisa de vacío con gas de intercambio (helio) de manera de generar una superficie isotérmica que la rodee.

El ascenso y descenso del equipo de medición o caña (camisa de vacío-celda de presión) se realiza mediante un dispositivo diseñado<sup>[2.11]</sup> y construido en el LBT (en colaboración con el Dr. M. Monteverde) que posee un tornillo sin fin solidario a un motor de corriente continua (llamado *autómata* de aquí en adelante) (ver **fig. 2.12**). Tanto el control de los instrumentos de medición (nanovoltímetro, fuente de corriente, scanner, lock-in) como el control del motor del *autómata* se realiza mediante un programa en LabView 6.0 también realizado en el LBT (ver **fig. 2.13**).



**Fig. 2.12:** (Izq.) Isla de medición utilizada para realizar las mediciones de resistividad y susceptibilidad alterna. Los instrumentos que se pueden observar son: lock-in, multímetro, nanovoltímetro, fuente de corriente y scanner, a la izquierda y por detrás la fuente de corriente que alimenta al calefactor. A la izquierda del monitor se ve la fuente de tensión que controla el motor del *autómata* (ver texto). (Centro) Vista inferior del *autómata* colocado en la boca del termo de helio líquido (ver texto). Por debajo del aro de acero de termo, centro de la imagen, se observa el sistema de sujeción de la caña de medición. (Der.) Vista superior del *autómata* colocado en el termo de helio. En la parte superior se observa el motor que mueve el tornillo sin fin al cual se sujeta la caña de medición (ver texto).

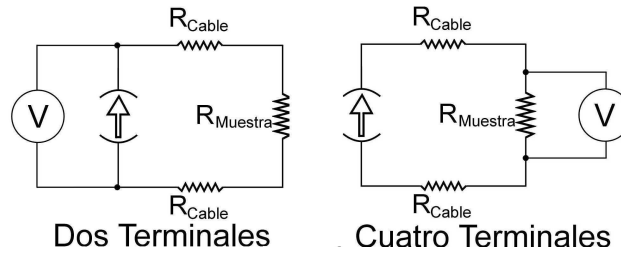
<sup>[2.11]</sup> El diseño se tomó de un dispositivo similar construido en el CRTBT del CNRS de Grenoble, Francia.



**Fig. 2.13:** (Sup.) Panel del programa en LabVIEW 6.0 que automatiza las mediciones de resistividad y susceptibilidad alterna. (Inf.) Diagrama del mismo programa, donde se ejemplifica el lenguaje de programación en el compilador LabVIEW 6.0.

Para medir la resistividad la técnica empleada depende de la resistencia de la muestra. Para muestras con baja resistencia ( $R < 10^5 - 10^6 \Omega$ ) la resistividad se obtiene a partir de la medición de la resistencia a cuatro terminales con inversión de corriente y el factor geométrico de cada muestra (ver **fig. 2.14(Der.)**). Para aquellas muestras donde  $R > 10^6 \Omega$ , la técnica de cuatro terminales no es la apropiada dado que la resistencia interna del nanovoltímetro es comparable con la de la muestra, por lo tanto se utiliza la técnica de dos terminales, se aplica tensión y se mide la corriente que circula (ver **fig. 2.14(Izq.)**).

Los contactos eléctricos son alambres de Cu adheridos a las muestras mediante una pintura epoxy conductora (Epotek). Para mejorar la resistencia de contactos, previamente a la colocación de la pintura se realiza un sputtering de oro y luego un tratamiento térmico a 100 C durante 24 horas para favorecer la difusión del oro en la muestra. Este tratamiento térmico también se aplica a la pintura epoxy para acelerar el proceso de fraguado.



**Fig. 2.14:** (Izq.) Configuración a dos terminales para la medición de resistencia de la muestra. (Der.) Configuración a cuatro terminales para la medición de resistencia de la muestra.

Las mediciones de susceptibilidad alterna son fácilmente implementadas en las celdas de pistón dado que el volumen a presurizar es grande (aprox. 1cm<sup>3</sup>) lo que permite alojar cómodamente en su interior el conjunto de bobinas primario-secundario que se utilizan. Esta técnica permite obtener información acerca de la respuesta magnética del material y resulta complementaria a la que se obtiene de la resistividad<sup>[2.12,2.13]</sup>. Si se aplica un campo magnético oscilante de la forma  $H_{AC} = H_o \cos(\omega t)$ , la respuesta del sistema dada por la inducción  $B$  podrá tener un desfase respecto del mismo. Desarrollando en serie de Fourier el valor medio local del flujo magnético se llega a

$\langle B \rangle = \mu_o H_o \sum_{n=1}^{\infty} [\mu'_n \cos(n\omega t) + \mu''_n \sin(n\omega t)]$  donde  $\mu'_n$  y  $\mu''_n$  corresponden a la parte real e imaginaria de la permeabilidad compleja  $\mu_n$ . Si a la ecuación anterior se la multiplica por  $\cos(\omega t)$ , se integra en el tiempo entre 0 y  $2\pi/\omega$ , y se escribe la permeabilidad en términos de la susceptibilidad compleja  $\chi'_1 = \mu'_1 - 1$  y  $\chi''_1 = \mu''_1$  se

$$\text{llega a que } \begin{cases} \chi'_1 = \left[ \frac{\omega}{\pi \mu_o H_o} \int_0^{2\pi/\omega} \langle B \rangle \cos(\omega t) dt \right] - 1 \\ \chi''_1 = \left[ \frac{\omega}{\pi \mu_o H_o} \int_0^{2\pi/\omega} \langle B \rangle \sin(\omega t) dt \right] \end{cases} \quad [\text{ec. 2.2}]$$

El método de medición es el siguiente: en primer lugar se coloca la muestra en el interior del bobinado primario y secundario. El primario será el encargado de generar el campo alterno y el secundario el que colecte la señal de la variación del flujo magnético de la muestra. En general para el secundario se utilizan un par de bobinas en oposición, es decir con sentidos de bobinado opuestos, pues de esta manera se minimizan las tensiones inducidas por el campo aplicado o por fuentes externas. Al colocar la muestra en uno de los bobinados secundarios, se obtiene una señal que tendrá información de la respuesta magnética de la muestra. Teniendo en cuenta que la tensión inducida en el secundario será proporcional a la derivada temporal del flujo que atraviese este bobinado se puede mostrar que la expresión para este voltaje es

$$v(t) = v_o \sum_{n=1}^{\infty} n [\chi'_n \sin(n\omega t) - \chi''_n \cos(n\omega t)] \quad [\text{ec. 2.3}].$$

Del conjunto de ecuaciones 2.2 y 2.3, y considerando solamente la componente fundamental (n=1) se deduce que:

<sup>[2.12]</sup> M. Nikolo, Am. J. Phys. **63** pág 57 (1995).

<sup>[2.13]</sup> R.B. Goldfarb, M. Lelental y C. A. Thompson “*Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems*”, Editado por R. Hein, T. Francvilla y D. Liebenberg Plenum Press New York (1991)

a)  $\chi_1'$  corresponde a la componente en contrafase con el campo aplicado y da una idea cuantitativa de la cantidad de flujo que ha penetrado la muestra. En el caso de que no haya penetración del campo en la muestra será  $-1$  (como es el caso de un superconductor en estado Meissner), mientras que si se encuentra penetrado totalmente tomará el valor cero.

b)  $\chi_1''$  corresponde a la componente en fase y refleja las pérdidas alternas del material, es decir representa la energía que absorbe la muestra al campo alterno en cada ciclo.

Para este tipo de mediciones se usa el amplificador lock-in pues actúa como un voltímetro capaz de medir una señal en el campo complejo. Se introduce una señal de referencia y la fase relativa a la cual se desea medir la amplitud de una señal alterna. Este instrumento actúa como un filtro pasa-banda de enorme factor Q (del orden de  $10^6$ , muy superior a los valores alcanzados con filtros electrónicos pasivos) y centro del ancho de banda en la frecuencia deseada (ancho de 0.01 Hz a una frecuencia de 10 kHz)<sup>[2.14]</sup>. La señal de salida es una tensión continua proporcional a la componente de la señal de entrada que se quiere medir.

## **2.5 Magnetización**

Las mediciones de magnetización fueron realizadas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). El principio de funcionamiento de este aparato se basa en la medición de la tensión inducida en un sistema de bobinas cuando la muestra se hace oscilar, de ahí el nombre de “muestra vibrante”. Esta técnica de medición fue implementada alrededor de mediados de los años 50 gracias al trabajo de S. Foner<sup>[2.15]</sup>.

El instrumento puede verse esquemáticamente en la **fig. 2.15 (Izq.)**. La muestra [5] se hace vibrar en forma perpendicular al campo magnético aplicado por medio de un montaje de parlante ([1], [2] y [4]). El campo oscilante generado por la muestra induce una tensión en las bobinas estáticas [7], y por medio de la medición de este voltaje se deducen las propiedades magnéticas de la muestra. Otra tensión es inducida en las bobinas de referencia [6] por una muestra de referencia [4]. Como tanto la muestra de referencia como aquella que está en estudio oscilan en sincronismo la amplitud y la fase de las tensiones inducidas están directamente relacionadas. El voltaje debido a la muestra de referencia, en fase para balancear aquel que induce la muestra, es proporcional al momento magnético de la muestra en estudio y será fácilmente filtrado del ruido utilizando la técnica lock-in. Mediante este procedimiento la medición se hace insensible a cambios en la amplitud y/o frecuencia de oscilación, inestabilidades del campo magnético aplicado, campo magnético no uniforme, variaciones en la ganancia del amplificador o en su linealidad. Por otro lado, el diseño de las bobinas de medición y el centrado de la muestra hace que la misma vibre alrededor de un “punto silla”, por lo que la tensión inducida es independiente a pequeños desplazamiento de la muestra en cualquier dirección. Para la obtención de mediciones cuantitativas de momento magnético el centrado se lleva a cabo con una muestra patrón con la que se realiza la calibración posterior. Su diseño es sencillo y versátil y por su alta sensibilidad ( $\sim 5 \mu\text{emu}$ ) y estabilidad (1 parte en  $10^4$ ) permite realizar mediciones en función de temperatura, campo magnético y orientación cristalográfica de materiales con baja señal magnética, y mediciones diferenciales en cambios muy pequeños de momento magnético. La clave esencial por la que en la técnica de muestra vibrante se obtiene la

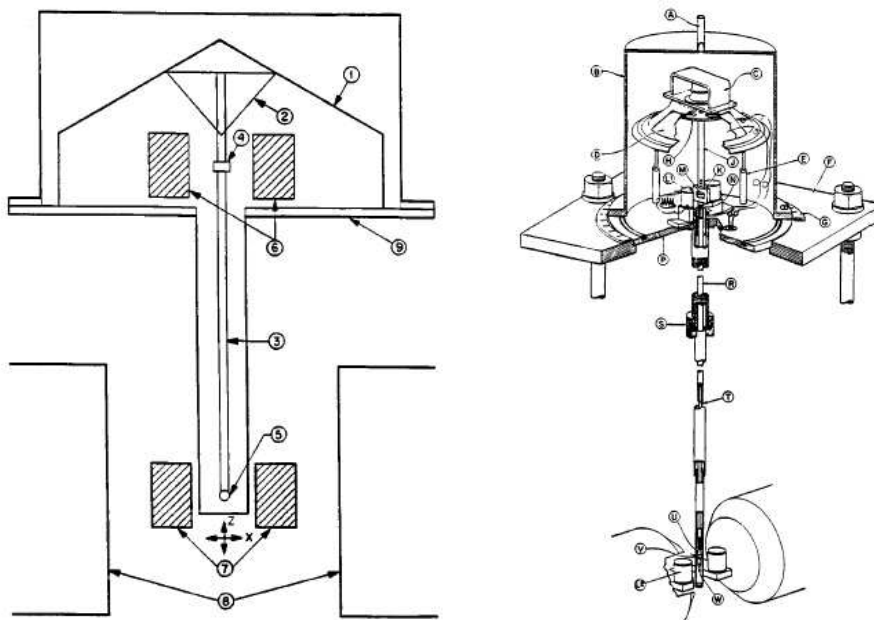
<sup>[2.14]</sup> Scofield J., Am. J. Phys. **62** pág. 129 (1994).

<sup>[2.15]</sup> S. Foner, Rev. Sci. Instr. **27** pág. 548 (1956), *ibid.* **30** pág. 548 (1959).



sensibilidad mencionada reside en que en las bobinas estáticas no se inducen tensiones debido a la no uniformidad del campo o del medio que rodea la muestra.

Para las mediciones de momento magnético realizadas en este trabajo se utilizó un VSM Lakeshore modelo 7407, del que se presentan en la **fig. 2.16** fotos del electroimán que genera el campo magnético continuo y la electrónica asociada.



**Fig. 2.15:** (Izq.) Esquema del primer modelo de VSM. (Der.) Esquema de los detalles mecánicos del VSM. Figura extraída de referencia [2.15].

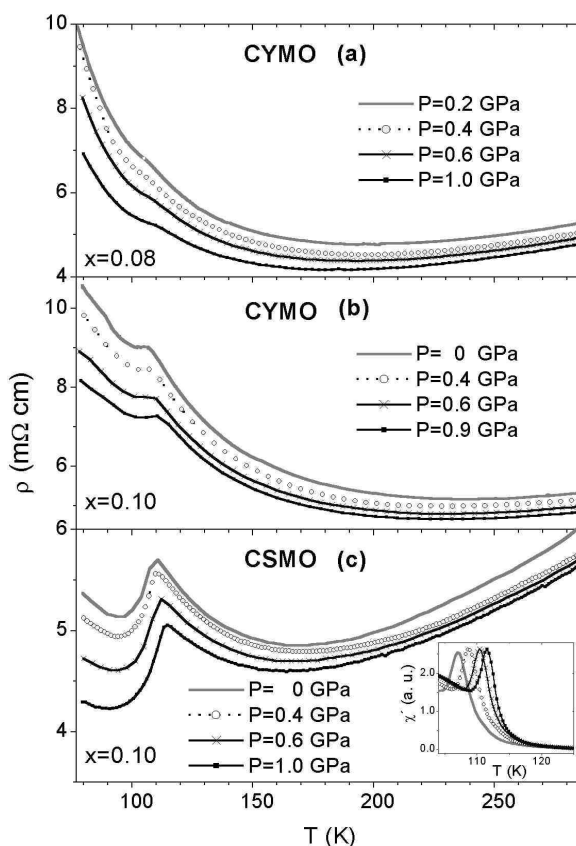


**Fig. 2.16:** Fotografía del magnetómetro de muestra vibrante LakeShore modelo 7407. (Izq.) El vibrador de la muestra, parte superior, junto con el electroimán de entrehierro variable y el crióstato, parte inferior exterior e interior, respectivamente. (Der.) Electrónica asociada, en primer plano la fuente de alimentación del electroimán junto con el termo para el líquido criogénico, más atrás la isla de medición, donde se aloja el amplificador lock-in, el controlador de: temperatura y del vibrador de la muestra, y el ordenador; por detrás magnetómetro de muestra vibrante.

## Capítulo 3: Presentación y Discusión de Resultados en Manganitas

### 3.1 Manganitas dopadas con electrones: $\text{Ca}_{1-x}(\text{Sm},\text{Y})_x\text{MnO}_3$

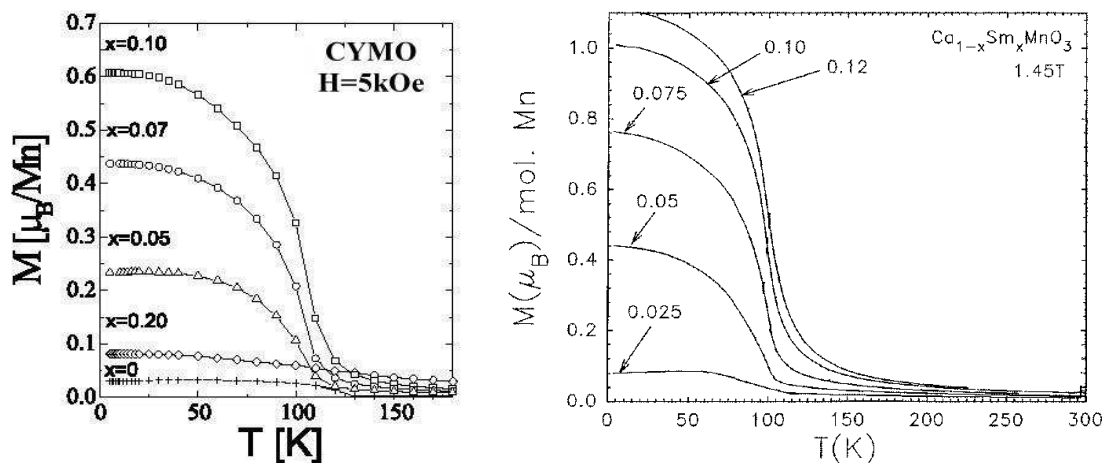
Las muestras estudiadas son  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  (CYMO) ( $x=0.10, 0.08, 0.07$  y  $0.06$ ) y  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  (CSMO) ( $x=0.10$  y  $0.15$ ). Se midió la resistividad ( $\rho$ ) y la susceptibilidad alterna ( $\chi_{ac}$ ) en función de la temperatura ( $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ) y la presión hidrostática ( $P < 1.2 \text{ GPa}$ ) para todas las composiciones mencionadas. En la **fig. 3.1.1** se presenta la dependencia de la  $\rho$  con  $T$  para los compuestos CYMO  $x=0.08$  y  $0.10$  y CSMO  $x=0.10$ . En todos los casos se observa una conducción metálica a temperatura ambiente, seguida de un comportamiento semiconductor a medida que se desciende la temperatura. También se observa una inflexión o caída en la resistencia, dependiendo del dopaje, y un estado aislante de baja temperatura. La temperatura a la que se da la inflexión en la resistencia puede ser asociada con la de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) dado que a esa misma temperatura se da un pico en la componente real de  $\chi_{ac}$  (ver figura inserta en **fig. 3.1.1(c)**) y un incremento de la magnetización (ver **fig. 3.1.2**). El rango de baja temperatura en la  $\chi_{ac}$  puede ser asociado con un estado de cluster glass<sup>[3.1.1]</sup>, pero no será analizado aquí dado que nuestro interés está enfocado en el estudio de la aparición del ferromagnetismo y su dependencia con la presión. Al aumentar la presión se observa un incremento de la conducción y de la caída de la resistencia en la inflexión.



**Fig. 3.1.1:** Resistividad en función de la temperatura y la presión en los compuestos: **(a)** CYMO  $x=0.08$ , **(b)** CYMO  $x=0.10$  y **(c)** CSMO  $x=0.10$ . En la figura inserta en **(c)** se presenta la  $\chi_{ac}$  en función de  $T$  y  $P$ .

<sup>[3.1.1]</sup> A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau y J. Hejtmanek, Phys. Rev. B **58** pág. 2758 (1998).

La temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) fue obtenida a partir del mínimo de la derivada logarítmica de la  $\rho$  o  $\chi_{ac}$  (ver figura inserta en **fig. 3.1.3**). En las figuras **3.1.3** y **3.1.4** se presenta la dependencia de  $T_C$  con la presión para los compuestos CYMO y CSMO, cuyo comportamiento depende de la técnica empleada.



**Fig. 3.1.2:** (Izq.) Magnetización en función de la temperatura, medida con un campo aplicado de 5kOe, del compuesto CYMO y las composiciones que se indican. (Figura extraída de referencia [3.1.2]). (Der.) Magnetización en función de la temperatura, medida con un campo aplicado de 14.5kOe, del compuesto CSMO y las composiciones que se indican. (Figura extraída de referencia [3.1.3]).

En el caso de las mediciones de  $\rho$ , se observa una variación no monótona: para el rango de presiones inferiores a 0.2 GPa no hay un efecto apreciable en la  $T_C$ , mientras que para  $P > 0.2$  GPa se observa un incremento lineal con una pendiente de aproximadamente 5-7 K/GPa. Por otro lado, los resultados obtenidos a partir de  $\chi_{ac}$  presentan esencialmente un comportamiento lineal con pendiente similar. Estas diferencias pueden ser asociadas con el hecho que en las medidas de  $\rho(T)$  no solo se tiene en cuenta el comportamiento magnético de la muestra sino que además hay que considerar que se trata de un técnica percolativa. El escenario de percolación se genera por la coexistencia de fases con diferente conductividad y su distribución relativa al variar la presión. Esta imagen está corroborada por estudios de difracción de neutrones en estas muestras donde se evidenció la existencia de regiones ferromagnéticas en una matriz antiferromagnética. A pesar de que los resultados de la dependencia de  $T_C$  a partir de las curvas  $\chi_{ac}$  son más confiables, se puede ver en las **fig. 3.1.3** y **3.1.4** que en el rango de presiones superiores a 0.2 GPa el comportamiento es muy similar. Tomando este criterio, el coeficiente de presión ( $d\ln(T_C)/dP$ ) puede ser calculado para los datos obtenidos por ambas técnicas. Como se muestra en la **fig. 3.1.5**, este coeficiente vale  $(0.05 \pm 0.01) \text{ GPa}^{-1}$  para todas las composiciones estudiadas. Este resultado no concuerda con lo que se ha reportado en la literatura para las manganitas dopadas con huecos<sup>[3.1.4]</sup> en este rango de  $T_C$  ( $\sim 0.20 \text{ GPa}^{-1}$ , ver **fig. 3.1.5**).

En el modelo de Doble Intercambio, la  $T_C$  es proporcional al ancho de banda ( $W_0$ ), que depende de los siguientes parámetros estructurales: la distancia Mn-O ( $d_{\text{Mn-O}}$ ) y el ángulo Mn-O-Mn ( $\theta$ )<sup>[3.1.5]</sup>. Como se mostró en el capítulo 1 se puede demostrar<sup>[3.1.6]</sup> que

[3.1.2] H. Aliaga et al. cond-mat/0010925

[3.1.3] C. Martin et al., J. Sol. State Chem. **134** pág. 198 (1997)

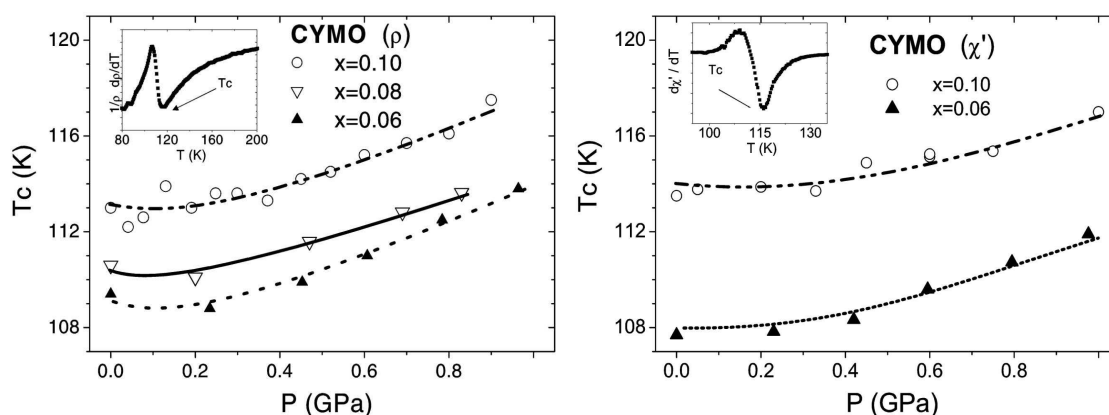
[3.1.4] Y. Moritomo, H. Kuwahara y Y. Tokura, Journal of the Physical Society of Japan **66** pág. 555 (1997).

[3.1.5] M. Medarde, J. Mesot, P. Lacorre, S. Rosenkranz, P. Fischer, y K. Gobrecht, Phys. Rev. B **52** pág. 9248 (1995).

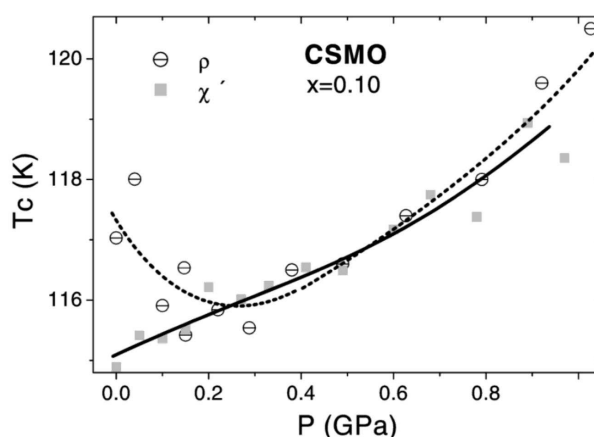
el coeficiente de presión puede ser expresado en término de estos parámetros con la siguiente expresión:

$$d \ln(T_c)/dP = -3.5 \kappa(d_{\text{Mn-O}}) - 2 \tan(\theta) \theta \kappa(\theta) \quad [\text{ec 3.1.1}]$$

donde  $\kappa(\theta)$  y  $\kappa(d_{\text{Mn-O}})$  son las compresibilidades del ángulo y la distancia del enlace Mn-O, respectivamente. Usando esta ecuación y los valores de parámetros medidos para otras manganitas<sup>[3.1.7]</sup>, se puede evaluar la contribución estructural al coeficiente de presión, siendo ésta inferior a  $0.01 \text{ GPa}^{-1}$ . Este valor resulta menor al obtenido de las mediciones de  $T_c(P)$  presentado en la **fig. 3.1.5**, lo que pone de manifiesto la necesidad de considerar otro aporte a este coeficiente, y que podría ser atribuido a la naturaleza polarónica de los portadores de carga. A pesar que no se espera la presencia de polarones colectivos Jahn-Teller en estas muestras dada la baja cantidad de átomos de Mn en su estado de valencia  $\text{Mn}^{+3}$ , las distorsiones locales de la red o las interacciones magnéticas podrían tener un papel importante, como se verá más adelante.



**Fig. 3.1.3:** Dependencia de la temperatura de transición ferromagnética ( $T_c$ ) con la presión calculada a partir de mediciones de  $\rho(T)$  y  $\chi'(T)$  para el compuesto CYMO. En las figuras insertas se muestra la determinación de la  $T_c$  utilizando el criterio de mínimo de la derivada logarítmica de  $\rho$  y  $\chi'$ . Las líneas son guías para el ojo.

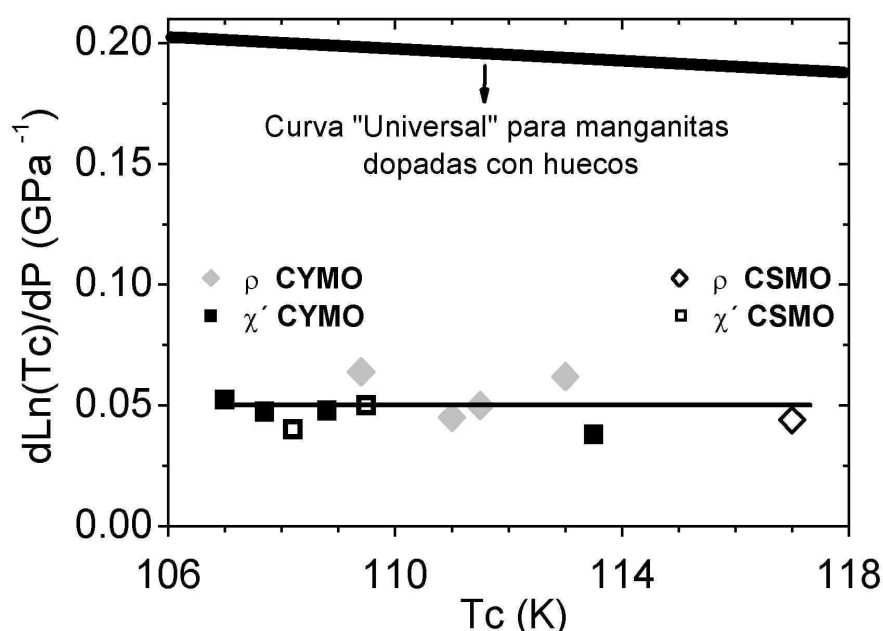


**Fig. 3.1.4:** Dependencia de la temperatura de transición ferromagnética ( $T_c$ ) con la presión calculada a partir de mediciones de  $\rho(T)$  y  $\chi'(T)$  para el compuesto CSMO. Se puede observar que para presiones superiores a 0.2 GPa los resultados de ambas técnicas son similares. Las líneas son guías para el ojo.

[3.1.16] V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. L. Garcia-Muñoz, and X. Obradors, Phys. Rev. B **56** pág. R10009 (1997).

[3.1.7] P. G. Radaelli, et al., Phys. Rev. B **56** pág. 8265 (1997).

En este sentido, la dependencia de la resistividad con la temperatura, tanto en el CYMO como en el CSMO, es característica de las manganitas dopadas con electrones, tal como se ha reportado en la literatura<sup>[3.1.1,3.1.8;3.1.9;3.1.10]</sup>. El comportamiento a temperatura intermedia (ver **fig. 3.1.1**) puede ser asociado con el hopping de polarones chicos, mientras que el comportamiento metálico a temperatura ambiente podría ser atribuido a la disociación de los estados polarónicos, tal como mostró S. Fratini et al.<sup>[3.1.11]</sup>. La imagen donde un estado metálico a temperatura ambiente podría ser asociado con la conducción de un metal, seguido de un proceso de localización a baja temperatura, puede ser eliminada teniendo en cuenta mediciones de poder termoeléctrico llevadas a cabo en el sistema CSMO<sup>[3.1.1]</sup>. Estos resultados muestran una dependencia lineal del poder termoeléctrico con la temperatura de la forma  $A+BT$  (donde  $A$  y  $B$  son constantes negativas) con valores cercanos a  $60 \mu\text{V/K}$  a temperatura ambiente que son muy superiores a lo que se espera para un metal y revelan la existencia de un mecanismo de hopping para la conducción<sup>[3.1.12]</sup>, particularmente asociado con polarones chicos<sup>[3.1.13]</sup>.



**Fig. 3.1.5:** Dependencia del coeficiente de presión  $d\ln(T_c)/dP$  en función de  $T_c$  para las manganitas CYMO y CSMO en el rango de dopaje con electrones (determinado a través de mediciones de  $\rho(T)$  y  $\chi(T)$ ). La curva “universal” es una guía para representar los datos para manganitas dopadas con huecos, tal como se describe en el texto.

Por lo tanto, se analizaron las mediciones de  $\rho(T)$  considerando que el transporte a temperaturas intermedias es debido al hopping de polarones. Tal como fue mostrado para manganitas dopadas con huecos<sup>[3.1.14]</sup>, una descripción adecuada debería hacerse dentro del límite adiabático, que debe ser mantenido en el caso de manganitas dopadas con electrones dado que se espera que los tiempos característicos involucrados sean del mismo orden que en el caso de dopaje con huecos. En este caso la resistividad se puede expresar de la siguiente manera:

[3.1.8] G. Garbarino, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** pág. 843 (2001).

[3.1.9] H. Aliaga et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** pág. 791 (2001).

[3.1.10] J. J. Neumeier y J. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **61** pág. 14319 (2000).

[3.1.11] S. Fratini y S. Ciuchi, *Phys. Rev. Lett.* **91** pág. 256403 (2003).

[3.1.12] N. Mott y E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971).

[3.1.13] C. Wood y D. Emin, *Phys. Rev. B* **29** pág. 4582 (1984).

[3.1.14] B. Lorenz, A. Heilman, Y. Wang, Y. Xue, C. Chu, G. Zhang, y J. P. Franck, *Phys. Rev. B* **63** pág. 144405 (2001).

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_A/k_B T) \quad [\text{ec. 3.1.2}]$$

con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $E_A$  la energía de activación, que puede ser aproximada por:

$$E_A = \frac{E_P}{2} - J \cong \frac{E_P}{2} - \frac{W_0}{2z} \quad [\text{ec. 3.1.3}]$$

siendo  $E_P$  la energía de ligadura del polarón,  $J$  la integral de transferencia electrónica a primeros vecinos,  $W_0$  el ancho de banda y  $z$  el número de coordinación en la red.

En el caso en que los portadores sean de naturaleza polarónica, el ancho de banda  $W_0$  debe ser reducido debido a la interacción electrón – fonón, que genera un ancho de banda efectivo  $W$ .  $W$  y  $W_0$  se relacionan mediante la siguiente ecuación:

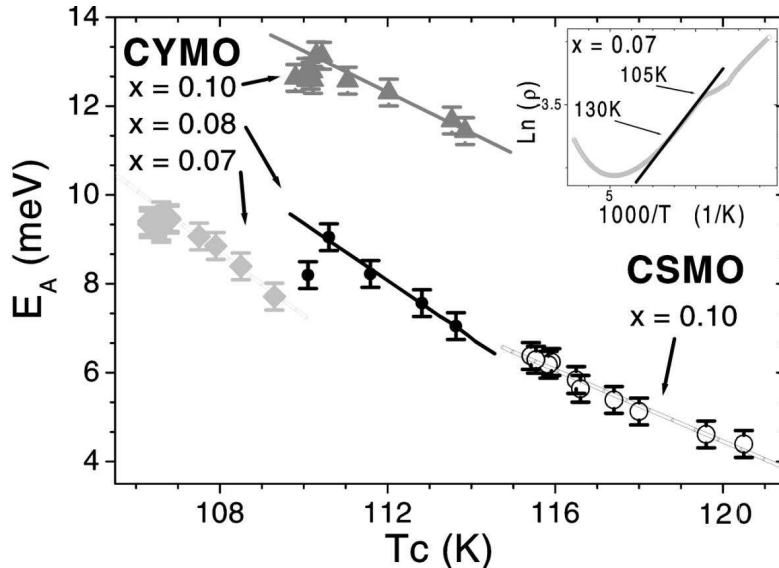
$$W = W_0 F^\lambda(E_P, \lambda, \omega_0) \quad [\text{ec. 3.1.4}]$$

donde  $\lambda = E_P/(W_0/2)$  es la constante adimensional de acoplamiento electrón – fonón y  $\omega_0$  una frecuencia característica de fonones ópticos. Las  $F^\lambda$  son funciones que dependen del rango de acoplamiento definido por  $\lambda$ <sup>[3.1.15;3.1.16]</sup>. Por ejemplo en el caso de acoplamiento fuerte ( $\lambda \gg 1$ ),  $F^\lambda \cong \exp(-E_P/\hbar\omega_0)$ ; expresión que deja de ser válida para acoplamiento intermedio tal como fue mostrado por Alexandrov y Mott<sup>[3.1.14]</sup>.

Teniendo en cuenta las ecuaciones [ec. 3.1.3] y [ec. 3.1.4] se obtiene que

$$E_A = \frac{1}{2} E_P - \frac{CT_c}{F^\lambda} \quad [\text{ec. 3.1.5}]$$

Siguiendo la descripción de Lorenz et al.<sup>[3.1.12]</sup>, se graficó la energía de activación ( $E_A$ ) en función de la temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) obtenida para diferentes presiones en los compuestos CYMO y CSMO con diferentes dopajes (ver fig. 3.1.6).



**Fig. 3.1.6:** Energía de activación en función de la temperatura de la transición para los compuestos CYMO y CSMO obtenidas a partir de las mediciones de  $\rho(T)$  según se observa en la fig. inserta.

Exceptuando las  $T_C$  menores, que corresponden a presiones menores a 0.2GPa, donde está presente el problema de percolación mencionado anteriormente, se puede observar que hay una dependencia lineal entre la  $E_A$  y la  $T_C$ . Esto indica, teniendo en cuenta la ecuación [ec. 3.1.5], que el factor  $-C/F^\lambda$  es constante dentro del rango de excursión

[3.1.15] A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov, y D. K. Ray, Phys. Rev. B **49** pág. 9915 (1994).

[3.1.16] A. S. Alexandrov y N. F. Mott, *Polarons y Bipolarons* (World Scientific, Singapore, 1995).

correspondiente a los datos experimentales, independientemente de la variación de los parámetros relevantes por la presión.

Un ajuste lineal de las curvas de la **fig. 3.1.6** permite obtener una estimación de  $E_p$  entre 120 meV y 180 meV. El incremento de este valor con el incremento del dopaje puede ser un indicativo de una tendencia a la localización producida por el desorden introducido en la red al reemplazar Ca con átomos más pequeños como Y y Sm.

Considerando las suposiciones anteriores y tomando que  $W_0 \approx 1eV$ , la constante de acoplamiento  $\lambda$  toma un valor estimado de  $\lambda \approx 0.3$ , lo que determina que el régimen de acoplamiento es de intermedio a débil. Este valor es del orden de cuatro veces menor que el obtenido típicamente en manganitas dopadas con huecos<sup>[3.1.17]</sup>. Basándose en el hecho que las manganitas dopadas con electrones estudiadas en este trabajo presentan una conductividad baja particularmente en el caso de las de menor dopaje, se puede asumir el escenario introducido por Alexandrov et al.<sup>[3.1.18;3.1.19]</sup>, para manganitas dopadas y otros óxidos, en el que las cuasipartículas responsables de las propiedades de transporte son polarones chicos (o asociados a deformaciones estructurales) con interacción de Fröhlich de largo alcance. Por lo tanto, para estos polarones chicos de Fröhlich se puede calcular la constante de acoplamiento electrón-fonón de Fröhlich (ver sección 1.5.3 de la Introducción):

$$\alpha = \frac{e^2}{K_p} \left( \frac{m}{2\hbar^3 \omega_0} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad [\text{ec. 3.1.6}]$$

donde  $K_p^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} + \epsilon_s^{-1}$  es la constante dieléctrica efectiva y  $\epsilon_\infty$  y  $\epsilon_s$  son las constantes dieléctricas de alta frecuencia y estática, respectivamente,  $e$  la carga del electrón,  $m$  la masa de los portadores de carga y  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío.

Siguiendo el desarrollo de Feynman para el caso de régimen de acoplamiento intermedio a débil<sup>[3.1.20;3.1.21]</sup>, se puede expresar la energía de ligadura del polarón ( $E_p$ ) y la masa efectiva de los mismos ( $m^*$ ), como función de  $\alpha$ :

$$E_p = (\alpha + 0.0123\alpha^2)\hbar\omega_0 \quad [\text{ec. 3.1.7}]$$

$$m/m^* = 1 + \alpha/6 + 0.025\alpha^2 \quad [\text{ec. 3.1.8}]$$

Considerando una frecuencia de fonón típica ( $\omega_0$ ) del orden de  $400\text{cm}^{-1}$  a  $500\text{cm}^{-1}$ , estimadas de estudios de espectroscopia Raman en  $\text{CaMnO}_3$ <sup>[3.1.22]</sup>, tomando un valor medio de  $E_p = 0.15eV$  de los datos presentados en este trabajo y utilizando las ecuaciones [ec. 3.1.6], [ec. 3.1.7] y [ec. 3.1.8], se obtiene que  $K_p = 11 \pm 1$ ,  $\alpha = 1.5 \pm 0.1$  y  $m^*/m \approx 1.3$ . Estos dos últimos valores están en buen acuerdo con la suposición de estar en el régimen de acoplamiento intermedio donde los parámetros calculados se espera que estén en los siguientes rangos:  $1 < \alpha < 6$  y  $m^*/m < 3$ .

Si se asume que la masa de la banda electrónica es similar a la masa del electrón ( $m \approx m_e$ ), la distancia característica de localización del polarón  $R_p = (\hbar/m\omega_0)^{1/2} \leq 8\text{\AA} \sim 2d_{\text{Mn-O}}$ , lo que determina un tamaño de polarón en el límite de ser chico. Mientras que el radio de distorsión de la red provocado por la interacción de largo alcance de Fröhlich puede ser estimada<sup>[3.1.10]</sup> como  $R_d = 5\hbar K_p / (me^2) \sim 30\text{\AA}$ . Estos valores estimados están en buen acuerdo con la suposición de que el transporte

<sup>[3.1.17]</sup> E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, Phys. Rep. **344** pág. 1(2001).

<sup>[3.1.18]</sup> A. S. Alexandrov y A. M. Bratkovsky, J. Phys.: Condens.Matter **11** pág. L531 (1999).

<sup>[3.1.19]</sup> A. S. Alexandrov y P. E. Kornilovitch, Phys. Rev. Lett. **82** pág. 807 (1999).

<sup>[3.1.20]</sup> R. P. Feynman, Phys. Rev. **97** pág. 660 (1955).

<sup>[3.1.21]</sup> T. K. Mitra, A. Chatterjee, y S. Mukhopadhyay, Phys. Rep. **153** pág. 91(1987).

<sup>[3.1.22]</sup> M. Abrashev, et al, Phys. Rev. B **65** pág. 184301 (2002).

está dominado por polarones chicos de Fröhlich, es decir distancias chicas (aproximadamente dos tamaños de celda) de localización del electrón y larga deformación de la red.

Hasta el momento no se han publicado determinaciones experimentales de  $\epsilon_\infty$  para ninguna manganita dopada con electrones, aunque se han presentado valores muy altos de la constante dieléctrica a baja frecuencia de hasta  $10^8$  a temperatura ambiente en  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $x \leq 0.1$ )<sup>[3.1.23]</sup>. Por otro lado  $K_P \sim 3$  fue estimada en el compuesto  $\text{LaMnO}_3$ <sup>[3.1.18]</sup>, por lo que un valor más elevado sería posible obtener en  $\text{CaMnO}_3$  dado que según la ecuación [ec. 3.1.6], éste último presenta una constante de acoplamiento menor comparada con la primera.

En este punto estamos en condiciones de estimar la contribución del coeficiente de presión dada la dependencia del ancho de banda con el incremento de la masa efectiva de los portadores por su naturaleza polarónica. Para lo cual se considerará la aproximación de polarones lentos ( $k \ll q_p$ , donde  $k$  y  $q_p$  corresponde al momento del electrón y el fonón, respectivamente) donde el ancho de banda  $W$  se modifica esencialmente como:

$$W = \frac{W_o}{m^* / m} \quad [\text{ec. 3.1.9}]$$

Usando las ecuaciones [ec. 3.1.8] y [ec. 3.1.9], se obtiene que el coeficiente de presión se puede expresar como:

$$\frac{d \ln(T_c)}{dP} \cong \frac{d \ln(W_o)}{dP} - \frac{m}{m^*} \frac{d(m^* / m)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{d\omega} \frac{d\omega}{dP} \quad [\text{ec. 3.1.10}]$$

De las ecuaciones [ec. 3.1.6] y [ec. 3.1.7] y asumiendo que  $d\omega/dP = \delta\omega_o$  (con  $\sim 0.01 \text{ GPa}^{-1}$ )<sup>[3.1.24]</sup>, se puede estimar el segundo término de la ecuación [ec. 3.1.10], que da una contribución positiva de aproximadamente  $0.02 \text{ GPa}^{-1}$ , que está en excelente acuerdo con los resultados presentados en la **fig. 3.1.5**.

Por lo tanto, los resultados hasta aquí presentados revelan la necesidad de considerar una contribución adicional al coeficiente de presión además del término estructural. Esta contribución adicional puede ser asociada con la dependencia de la presión de los efectos en el ancho de banda producidos por polarones de Fröhlich en régimen intermedio.

<sup>[3.1.23]</sup> B. Zawilski, M. Peterca, J. Cohn, y J. Neumeier, APS meeting (2002).

<sup>[3.1.24]</sup> P. Postorino, A. Congeduti, E. Degiorgi, J. P. Itié, y P. Munsch, Phys. Rev. B **65** pág. 224102 (2002).



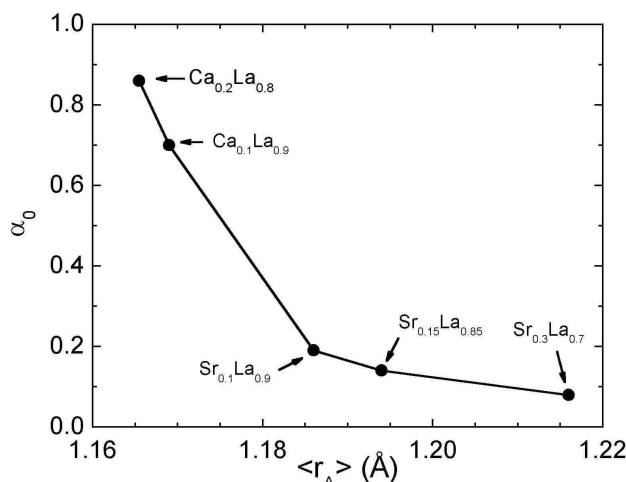
### 3.2 Manganitas Dopadas con huecos: $\text{Ca}_{0.20-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el estudio del sistema  $\text{Ca}_{0.20-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.20$ ).

El interés en este material reside en que, por un lado, la mayoría de los estudios bajo presión realizados se centraron en compuestos cuya concentración de  $\text{Mn}^{+4}$  es 0.3 por lo que sería interesante extenderlos a dopaje 0.2.

Por otro lado, las composiciones extremas ( $\text{Ca}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  correspondiente a  $x=0$  y  $\text{Sr}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  a  $x=0.20$ ) presentan efectos isotópicos bien diferentes al reemplazar  $\text{O}^{16}$  por  $\text{O}^{18}$ . En el caso del  $\text{Ca}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$ , Zhao et al<sup>[3.2.1]</sup> mostraron que el efecto isotópico genera un cambio en la temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) de aproximadamente 15% (20 K de corrimiento para  $T_C \sim 170$  K). Los autores concluyeron que el efecto observado es intrínseco, y fue interpretado como debido a una fuerte interacción electrón fonón. Por otro lado, en los compuestos  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0.15$  y  $0.3$ ) resultados no publicados de Zhao y Morris<sup>[3.2.1]</sup> pusieron en evidencia que el efecto isotópico es un orden de magnitud menor que en el caso del  $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  para el mismo rango de dopaje (ver **fig. 3.2.1**). Esta diferencia en el efecto isotópico pone en evidencia que el rango de acoplamiento electrón fonón es diferente.

Es importante remarcar que esta serie de muestras presentan el mismo dopaje nominal dado que se reemplaza Ca por Sr en cantidades idénticas, aunque se cambia el radio iónico medio del sitio A de la perovskita puesto que el Sr presenta un radio de  $1.31 \text{ \AA}$  mientras que el Ca  $1.18 \text{ \AA}$ <sup>[3.2.2]</sup>.



**Fig. 3.2.1:** Dependencia del exponente isotópico  $\alpha_0$  con el radio promedio  $\langle r_A \rangle$  del sitio  $\text{D}_x\text{La}_{1-x}$ . Donde  $\alpha_0 = -d \ln T_C / d \ln M_O$  y  $M_O$  la masa del isótopo de oxígeno. Figura extraída de la referencia [3.2.1].

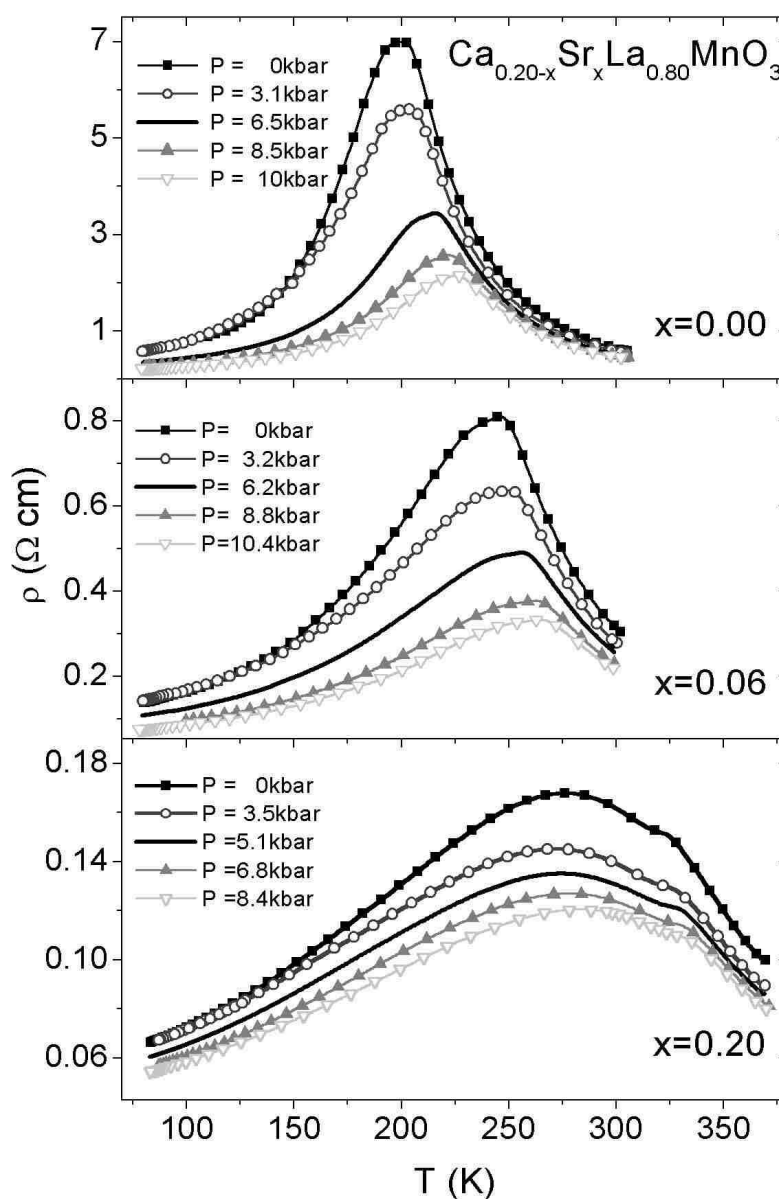
Se realizaron mediciones de resistencia a cuatro terminales en función de temperatura ( $80 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ), presión hidrostática ( $P < 10 \text{ kbar}$ ) y campo magnético ( $H < 0.4 \text{ T}$ ) para toda la serie de muestras sintetizadas ( $x=0, 0.02, \dots, 0.18$  y  $0.20$ ). Los resultados más significativos ( $x=0, 0.14$  y  $0.20$ ) se presentan en la **fig. 3.2.3**. Se puede observar que en todos los casos la resistividad presenta un comportamiento térmicamente activado en el rango de alta temperatura. Para las muestras con alta concentración de Ca ( $x < 0.12$ ), este tipo de conducción es seguido por una caída en la resistencia correspondiente a un estado metálico. Mientras que para el resto de los compuestos ( $x > 0.12$ ) entre el comportamiento semiconductor y el metálico está presente una inflexión en la

<sup>[3.2.1]</sup> Guo-meng Zhao et al, Nature **381** pág. 676 (1996), *ibid* Phys. Rev. B **60** pág. 119414 (1999).

<sup>[3.2.2]</sup> R.D.Shannon, Acta Cryst. A **32**, pág. 751 (1976).

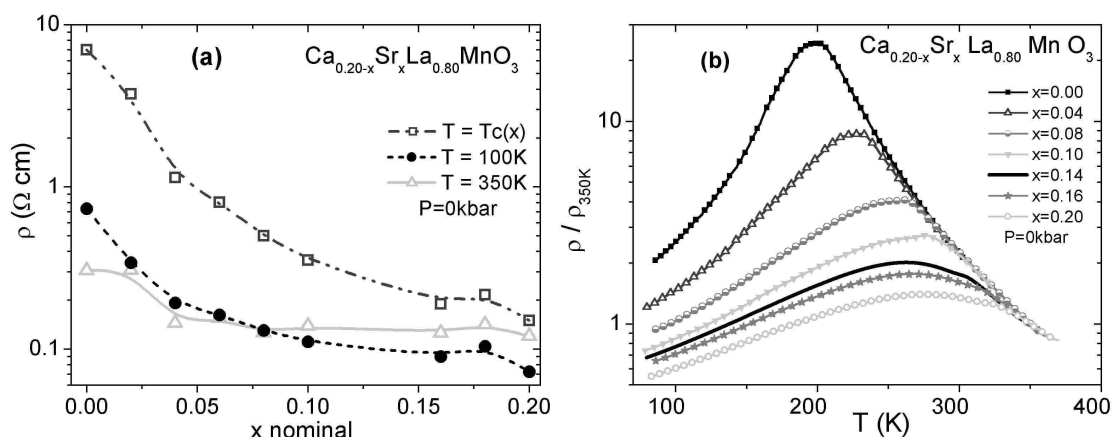
resistencia. Este cambio de régimen de conducción se puede asociar con una transición metal-aislante, que tal como se mencionó en la introducción, puede ser relacionada con una transición ferromagnética. La aplicación de presión hidrostática induce un corrimiento hacia temperaturas mayores de esta transición, como así también un aumento de la conducción. Un efecto análogo se obtiene al intercambiar átomos de Ca por átomos de Sr (ver **fig. 3.2.2** y **fig. 3.2.3(b)**).

En la **fig. 3.2.3(a)** se presenta la resistividad a presión atmosférica y a diferentes temperaturas en función de la concentración de Sr. Se puede apreciar que al aumentar el dopaje con Sr la conducción incrementa en todo rango de temperatura estudiado. El efecto es más apreciable para temperaturas cercanas al máximo de la resistividad donde la variación es aproximadamente de dos órdenes de magnitud. Para temperaturas superiores a este máximo se observa una dependencia más suave pero con la misma tendencia.

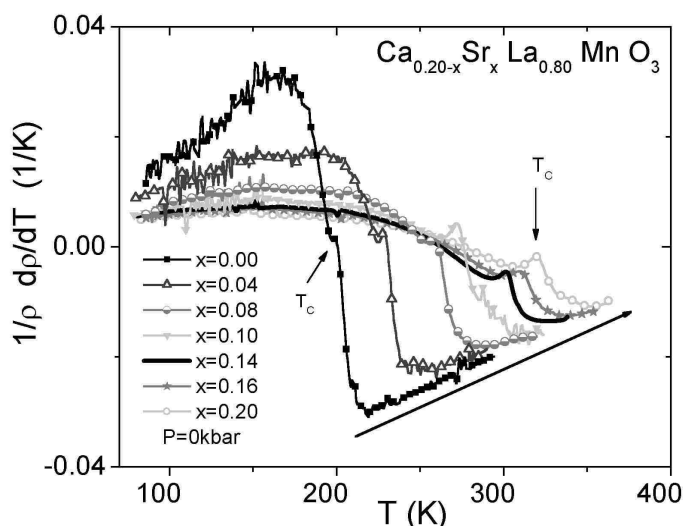


**Fig. 3.2.2:** Resistividad en función de temperatura y presión hidrostática para las muestras  $\text{Ca}_{0.20-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  con  $x=0, 0.06$  y  $0.20$ .

La temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) se determinó mediante el pico de la derivada logarítmica de la resistencia respecto de la temperatura (ver **fig. 3.2.4**). Dado que la  $T_C$  implica una transición magnética y está siendo calculada a través de una propiedad de transporte, se midió la magnetorresistencia (MR), a presión 0 kbar y 10 kbar, del compuesto con  $x=0.06$  (ver **fig. 3.2.5(a)**). Del análisis de esta figura se puede observar que la MR presenta un crecimiento abrupto a alta temperatura seguido de un pico, a partir del cual el incremento continúa pero con una tasa menor. Este pico tiene fuerte correlación con el que se da en la derivada logarítmica de la resistividad, tanto a presión atmosférica (ver **fig. 3.2.6(b)**) como al incrementar la presión. La diferencia en la posición de ambos picos está dentro de la incerteza en la determinación de temperatura dada por la histéresis térmica del equipo de medición ( $\Delta T \approx 1.5$  K). Por otro lado al comparar los resultados de las  $T_C$  obtenidas en este trabajo con aquellos reportados en la literatura<sup>[3.2.3]</sup> no se observan diferencias significativas.

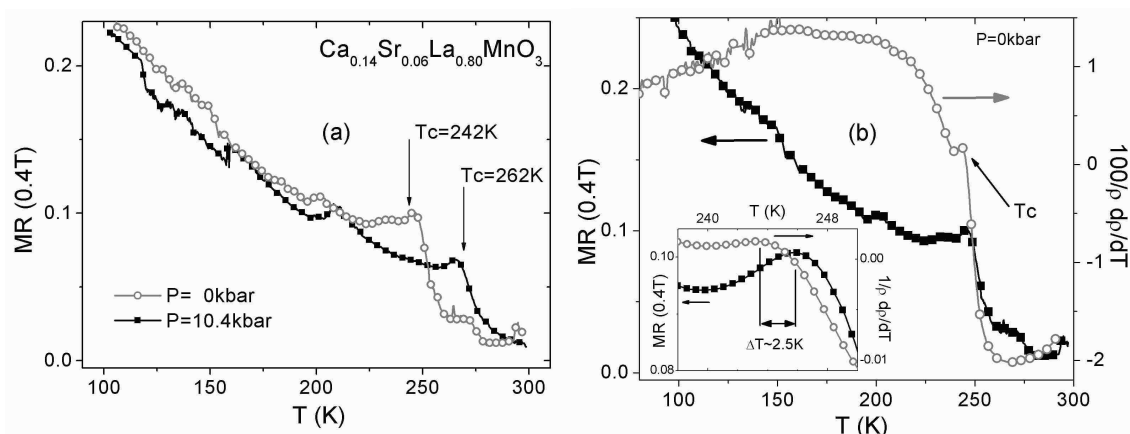


**Fig. 3.2.3:** (a) Resistividad a distintas temperaturas y a presión atmosférica en función del dopaje de Sr (las líneas son guía para el ojo). (b) Resistividad normalizada al valor a 350K a presión atmosférica para los compuestos indicados.



**Fig. 3.2.4:** Derivada logarítmica de la resistividad respecto de la temperatura a presión atmosférica para los compuestos indicados. Las flechas indican la temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ).

<sup>[3.2.3]</sup> A. Urishibara et al., Phys. Rev. B **51** pág. 14103 (1995); K. H. Kim, et al., cond-mat 0212113.



**Fig. 3.2.5:** (a) Magnetoresistencia en función de la temperatura a presión 0kbar y 10kbar en el compuesto  $\text{Ca}_{0.14}\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$ . Las flechas indican la  $T_C$  calculada a través del pico de la derivada logarítmica de la resistividad. (b) Magnetoresistencia y derivada logarítmica a presión 0kbar en función de la temperatura. En la figura inserta se muestra un detalle del rango de temperatura en el que se dan los picos de ambas señales y la diferencia de temperatura entre ambos.

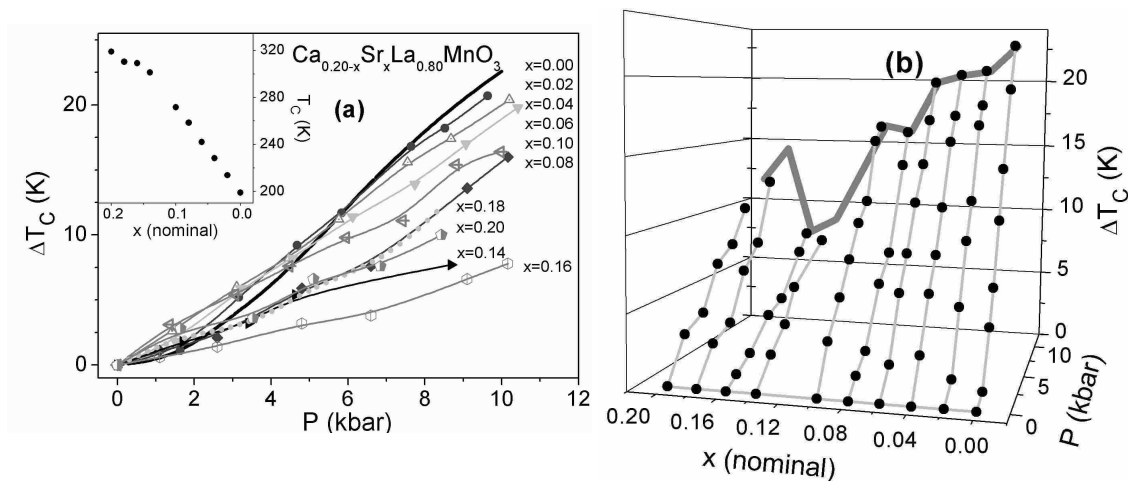
Al aplicar presión hidrostática se observa un crecimiento lineal de la temperatura crítica hasta la presión máxima alcanzada. Este resultado se diferencia con lo que se obtuvo en los sistemas  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  y  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  donde en el rango de baja presión la  $T_C$  permanece sin variación, luego del cual se incrementa en forma monótona. En la **fig. 3.2.6(a)** se presenta la variación de  $T_C$  respecto de su valor a presión ambiente ( $\Delta T_C$ ) con la presión (P) para distintos contenidos de Sr (x), como así también la  $T_C$  a presión cero (figura inserta en **fig. 3.2.6(a)**). Tanto en esta figura como en el diagrama P-x- $\Delta T_C$  (ver **fig. 3.2.6**), se ve que al aumentar x la derivada de  $T_C$  con la presión disminuye desde 22 K/kbar hasta alcanzar un mínimo para x=0.16 de 8 K/kbar. Para x>0.16 se observa un incremento de  $\Delta T_C$ , hasta llegar a los 13 K/kbar para la muestra  $\text{Sr}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$ . El quiebre que se observa para x=0.12 puede estar asociado con una transición estructural de ortorrómbica a romboédrica, simetrías de la red que presentan los  $\text{Ca}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  y  $\text{Sr}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  respectivamente.

Tanto la presión hidrostática como la concentración de Sr presentan efectos similares sobre la  $T_C$ . Una manera de cuantificar la variación que aporta el cambio del Ca por Sr, es calculando el radio iónico medio del átomo del sitio A de la perovskita de fórmula  $\text{AMnO}_3$ :  $\langle r_A \rangle = \sum_i (r_i * y_i)$ , donde el subíndice i de la suma se extiende sobre todos los átomos del sitio A,  $y_i$  es la proporción de cada átomo y  $r_i$  es el radio iónico en coordinación 9 de dicho átomo tomado de la tabla de R.D.Shannon<sup>[3.2.2]</sup>. La elección de radios iónicos en coordinación efectiva 9 en lugar de 12 (coordinación que adquieren los átomos en la celda cúbica sin distorsión) se debe a que el tamaño pequeño de los cationes que ocupan la posición central de la perovskita (La, Sr, Ca, etc) generan una distorsión colectiva de los octaedros  $\text{MnO}_6$ .

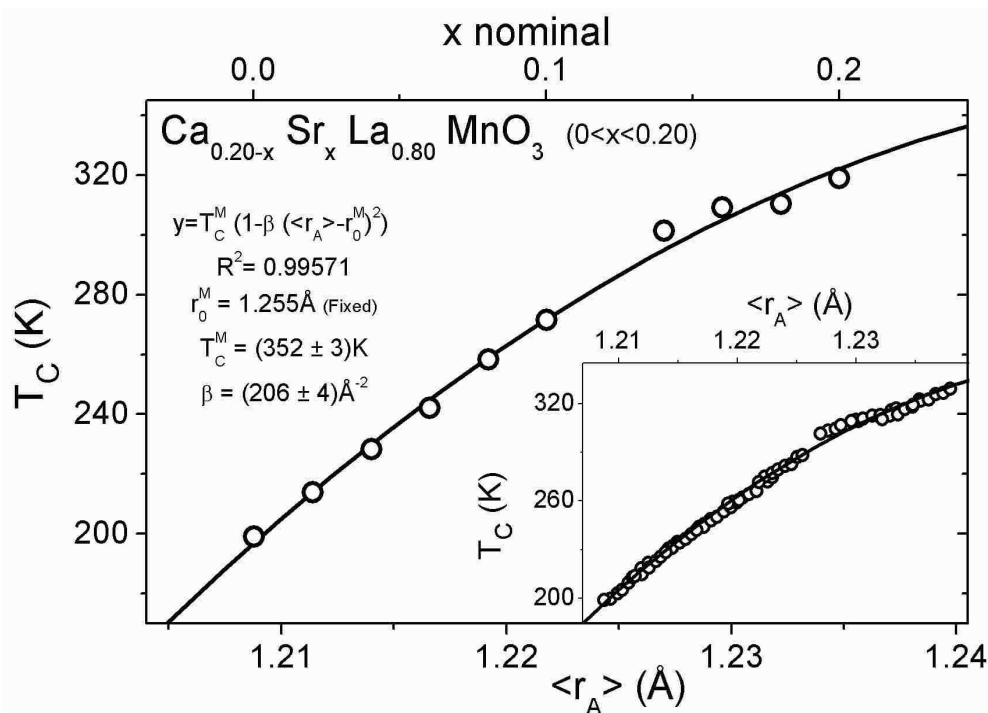
Hwang et. al.<sup>[3.2.4]</sup> mostraron que existe una relación lineal entre el radio medio  $\langle r_A \rangle$  y la presión,  $\langle r_{Aef} \rangle = \langle r_{A0} \rangle + \gamma * P$ , donde  $\langle r_{A0} \rangle$  es el radio medio del compuesto sin presión y  $\gamma$  una constante cuyo valor es  $3.75 \cdot 10^{-4}$  Å/kbar. Haciendo uso de esta relación se obtuvo la curva empírica de la dependencia de  $T_C$  con la presión y el contenido de Sr (**fig. 3.2.7**). Es evidente de esta figura la muy buena correlación existente entre los puntos experimentales, lo que permite proponer un ajuste parabólico a la dependencia de  $T_C$  con el radio medio  $\langle r_A \rangle$ .

<sup>[3.2.4]</sup> H.Y.Hwang, T.T.M.Palstra, S-W.Cheong y B.Batlogg, Phys. Rev. B 52 pág. 15046 (1995)

Como las consideraciones polarónicas resultan insuficientes para explicar cuantitativamente el efecto de la presión sobre la temperatura de transición ferromagnética es interesante presentar una interpretación alternativa para explicar las propiedades observadas.



**Fig 3.2.6:** (a) Dependencia de la variación de la temperatura crítica con la presión para distintos contenidos nominal de Sr. En la figura inserta se presenta la  $T_C$  a presión ambiente. (b) Diagrama presión-contenido de Sr-variación de  $T_C$  para las muestras estudiadas. (Las líneas son guía para el ojo).



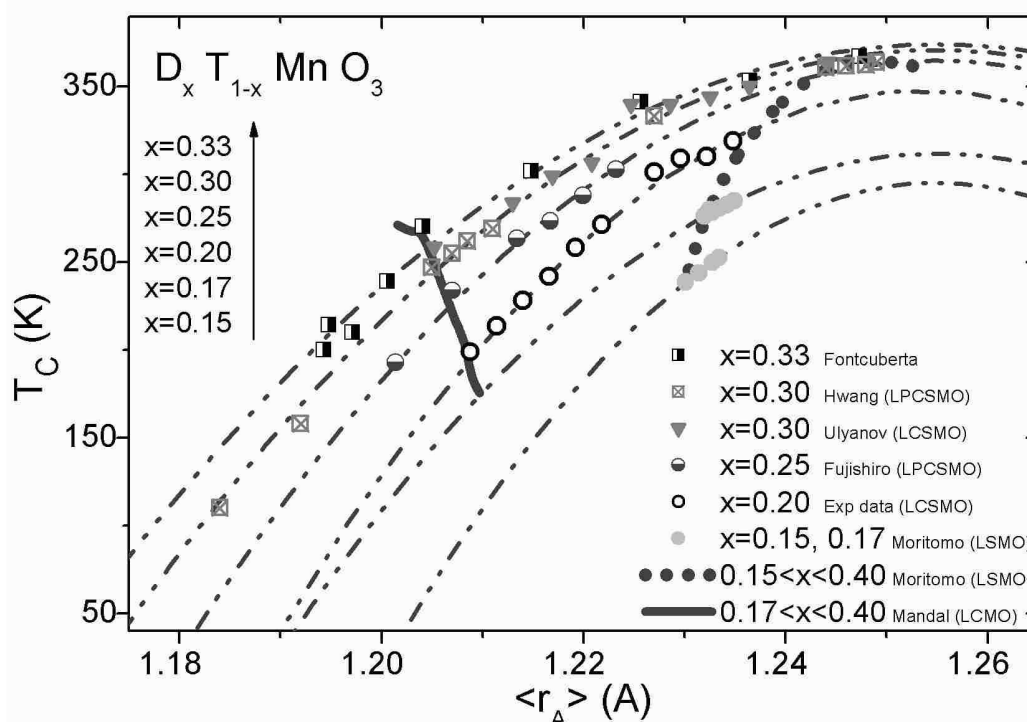
**Fig. 3.2.7:** Dependencia de la transición ferromagnética en el sistema  $\text{Ca}_{0.20-x}\text{Sr}_x\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  con el radio medio del sitio A de la perovskita  $\text{AMnO}_3$ . En la figura inserta se presentan los resultados obtenidos al variar el contenido de Sr, como así también aquellos que surgieron de aplicar presión hidrostática (ver texto). Las líneas sólidas son un ajuste cuadrático de los datos experimentales.

El ajuste cuadrático propuesto es de la forma:

$$T_C = T_C^M(x) \left[ 1 - \beta(x) (\langle r_A \rangle - r_0^M)^2 \right] \quad [\text{ec. 3.2.1}],$$

donde  $T_C^M(x)$  y  $\beta(x)$  son parámetros que dependen del dopaje  $x$ , y  $r_0^M = 1.255 \text{ \AA}$  una constante. Con el fin de generalizar este modelo se obtuvo de la literatura la dependencia de  $T_C$  con  $\langle r_A \rangle$  para dopajes entre 15% y 33% del átomo divalente, cuyos resultados se presentan en la **fig. 3.2.8**. Nuevamente se puede apreciar el muy buen acuerdo entre los ajustes y los datos experimentales en este rango de dopajes. En la **fig. 3.2.9** se graficaron los valores de los parámetros  $T_C^M$  y  $\beta$  en función del dopaje, donde se puede observar una tendencia monótona para ambos.

A partir de este modelo empírico se explicarán algunos resultados experimentales existentes en la literatura que no tienen una clara interpretación hasta el momento y que surgen naturalmente del mismo. En primer lugar se presentará la dependencia de  $T_C$  con el desorden estructural introducido por el reemplazo de átomos a dopaje constante, seguidamente se estudiará la dependencia con la  $T_C$  del coeficiente de presión ( $d\ln(T_C)/dP$ ) y finalmente se dará una interpretación del modelo. En la sección 3.3 se extrapolará este análisis a films de manganitas con la intención de predecir su  $T_C$ , su coeficiente de presión y revelar cuál es el parámetro estructural que determina  $T_C$ .



**Fig. 3.2.8:** Dependencia de la transición ferromagnética en el sistema  $D_xT_{1-x}MnO_3$  con el radio medio del sitio A de la perovskita  $AMnO_3$  en el rango de dopajes  $0.15 < x < 0.33$ . Las líneas de trazos son un ajuste cuadrático de los datos experimentales. Los datos fueron extraídos de referencias [3.2.5;3.2.6;3.2.7,3.2.8,3.2.9,3.2.10].

[3.2.5] Fontcuberta et. al.:Appl.Phys.Lett.**72**pág2607(1998).

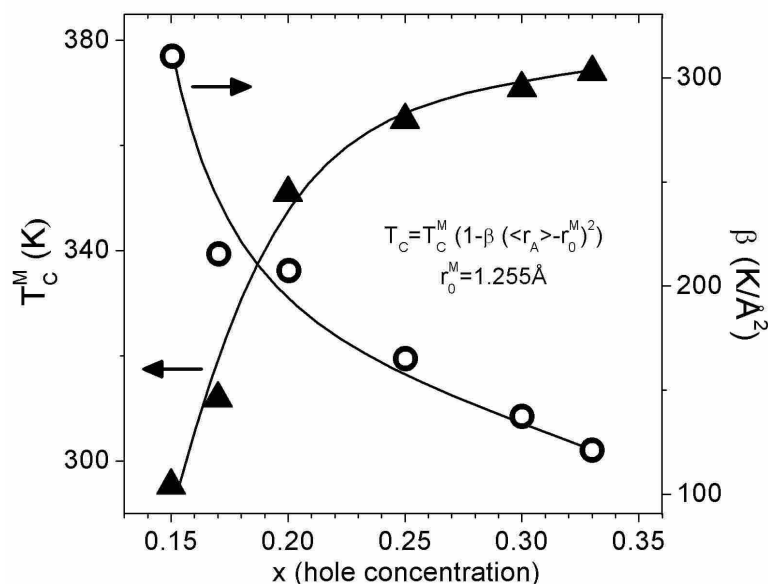
[3.2.6] Hwang et. al.:Phys. Rev. B **52** pág. 15046 (1995).

[3.2.7] Ulyanov et. al.:J. Appl. Phys. **91** pág. 7739 (2002).

[3.2.8] Fujishiro et. al.: PhysicaB **281-282** pág 491(2000).

[3.2.9] Moritomo et. al.: Phys. Rev. B **51** pág. 16491 (1995).

[3.2.10] Mandal et. al. Phys. Rev. B **68** pág 14422 (2003).



**Fig. 3.2.9:** Parámetros  $T_C^M$  y  $\beta$  del ajuste parabólico en función del dopaje con huecos para los compuestos  $\text{D}_x\text{T}_{1-x}\text{MnO}_3$  (ver **fig. 3.2.8**). Los errores son del tamaño de los puntos. Las líneas son guías para el ojo.

### 3.2.1 Dependencia de $T_C$ con el desorden inducido por intercambio de cationes

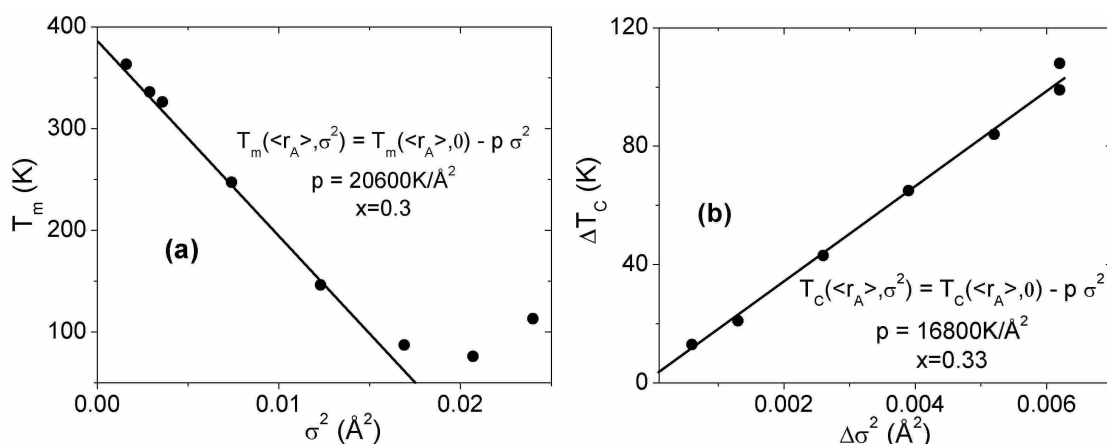
Como se mencionó en la sección anterior, la  $T_C$  presenta una dependencia parabólica con el radio medio del sitio A para muestras con idéntico dopaje. Asimismo, en experimentos donde mantuvieron constante el valor de  $\langle r_A \rangle$  y la relación de  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  haciendo reemplazos parciales de los átomos divalentes y trivalentes, se observaron cambios en la  $T_C$ . Por lo tanto, para la determinación de la temperatura de transición es necesario tener en cuenta no solo el dopaje y el radio medio, sino que además hay que considerar la dispersión del radio medio. Esta dispersión puede ser evaluada a través de la varianza,  $\sigma^2 = \langle r_A^2 \rangle - \langle r_A \rangle^2 = \sum_i (r_i - \langle r_A \rangle)^2 \cdot y_i$ , donde el subíndice  $i$  de la suma se extiende sobre todos los átomos del sitio A,  $y_i$  es la proporción de cada átomo y  $r_i$  es el radio iónico en coordinación 9 de dicho átomo.

En general cualquier compuesto presenta una varianza mayor que cero, por lo que su  $T_C$  debería ser corregida. Pero dado la evidencia experimental presentada en la **fig. 3.2.10** se asume que el efecto de desorden que introduce la diferencia de tamaño de los átomos es evidente sólo para aquellos compuestos en los que  $\sigma^2 > 10^{-3} \text{ \AA}^2$ . Teniendo en cuenta los valores experimentales de  $\sigma^2$  de las muestras utilizadas para obtener los parámetros  $T_C^M$  y  $\beta$ , puede considerarse que corresponden a muestras sin desorden.

La dependencia de  $T_C$  con  $\sigma^2$  ya ha sido estudiada en la literatura y se tiene en cuenta mediante el desorden que introduce en la estructura el reemplazo de átomos con idéntica valencia<sup>[3.2.11, 3.2.12]</sup>. Tal como se observa en la **fig. 3.2.10** la  $T_C$  decrece linealmente con el desorden para las concentraciones estudiadas.

[3.2.11] Martínez Rodríguez et. al. Phys. Rev. B **54** pág. R15622 (1996).

[3.2.12] Fontcuberta et. al. Appl. Phys. Lett. **72** pág. 2607(1998).



**Fig. 3.2.10:** (a) Dependencia de  $T_C$  con la varianza del radio iónico medio del sitio A (ver texto). Figura extraída de la referencia [3.2.11]. (b) Dependencia de la diferencia de  $T_C$  con la varianza del radio iónico medio del sitio A. Figura extraída de la referencia [3.2.12]

A partir del modelo presentado se puede describir cuantitativamente este comportamiento. Para obtener el valor de  $T_C$  correspondiente a un cierto desorden  $\sigma^2$  se parte de la [ec.3.2.1] y se calcula el valor medio de  $T_C$  en el intervalo  $[<r_A > -\sigma; <r_A > +\sigma]$ , de lo que se obtiene:

$$T_C(<r_A >, \sigma^2) = T_C(<r_A >, 0) - \{T_C^M \beta/3\} \sigma^2 \quad [\text{ec. 3.2.2}].$$

El coeficiente  $\{T_C^M \beta/3\}$  toma el valor  $(15000 \pm 1000) \text{ K}\text{\AA}^{-2}$  y  $(17000 \pm 1000) \text{ K}\text{\AA}^{-2}$ , utilizando los parámetros presentados en la **fig. 3.2.9** para los dopajes 0.3 y 0.33 respectivamente. Este resultado permite deducir la dependencia funcional que presenta  $T_C$  con el desorden y además obtener un muy buen acuerdo con el valor de la pendiente obtenido experimentalmente (ver **fig. 3.2.10**).

### 3.2.2 Dependencia de $T_C$ con presión

Desde el comienzo del estudio de los materiales magnetorresistentes el interés de las investigaciones estuvo centrado en tratar de encontrar un modelo que explique la sensibilidad de  $T_C$  con presión. El modelo de Doble Intercambio (DE) fue el punto de partida, pero en la década de los 90 claramente quedó en evidencia la necesidad de considerar otra contribución para explicar la dependencia de la resistividad del  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  con la temperatura y el campo magnético<sup>[3.2.13]</sup> y se propuso el acoplamiento electrón-fonón como otro elemento necesario. Ya se mencionó en la sección 3.2 que en el caso de manganitas dopadas con electrones, el efecto de la presión sobre  $T_C$  (calculado a partir de  $d\text{Ln}(T_C)/dP$ ) puede explicarse cuantitativamente considerando que los portadores de carga son polarones. Pero en el caso de dopaje con huecos, la contribución polarónica aporta un término positivo al coeficiente de presión pero no es suficiente para alcanzar el valor experimental<sup>[3.2.14]</sup>.

Habiendo planteado un modelo donde la  $T_C$  presenta la dependencia de la ecuación 1 con el radio medio, se puede calcular fácilmente el coeficiente de presión, obteniendo la siguiente expresión:

[3.2.13] A. Millis, P.Littlewood, B. Shraiman, Phys. Rev. Lett. **74**, pág. 5144 (1995).

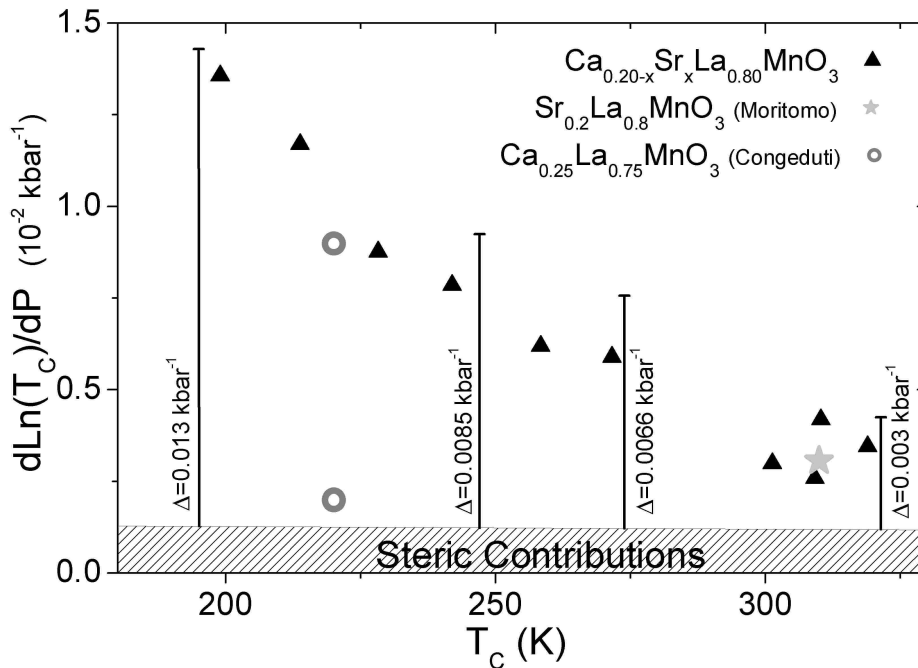
[3.2.14] V. Laukhin, J. Fontcuberta, J.L.Garcia Muñoz y X.Obradors, Phys.Rev.B **56**, pág. R10009 (1997).



$$\frac{d\text{Ln}T_C}{dP} = \frac{d\text{Ln}T_C^M}{dP} + 2\beta \frac{d\langle r_A \rangle}{dP} \frac{r_0^M - \langle r_A \rangle}{1 - \beta(r_0^M - \langle r_A \rangle)^2} \quad [\text{ec. 3.2.3}],$$

donde  $\beta$  se obtiene del ajuste cuadrático y  $d\langle r_A \rangle / dP = \gamma = 3.75 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} / \text{kbar}$  [3.2.4], quedando sin determinar  $d\text{Ln}T_C^M / dP$ . Se podría adelantar aquí que el primer término podría ser asociado a las contribuciones estructural (correspondiente al modelo de DE) y polarónica, mientras que el segundo podría estar relacionado con un dopaje efectivo aportado por el cambio del radio medio, sea por el efecto del reemplazo catiónico o por la presión. Esto será discutido en la sección 3.2.3.

Habiendo obtenido de la literatura las modificaciones estructurales inducidas por presión para el compuesto  $\text{Ca}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{MnO}_3$  [3.2.15] y atribuyéndola al término intrínseco puede calcularse el coeficiente de presión para las muestras de dopaje  $x=0.20$  estudiadas en este trabajo. En la **fig. 3.2.11** se presentan los puntos experimentales obtenidos (triángulos), junto con las correcciones aportadas por el término de dopaje efectivo (segmentos verticales montados sobre la franja sombreada asociada a las contribuciones estructurales). Claramente se puede apreciar el acuerdo cuantitativo entre el modelo y los resultados experimentales.



**Fig. 3.2.11:** Coeficiente de presión ( $d\text{Ln}(T_C)/dP$ ) en función de  $T_C$  para los compuestos medidos ( $\blacktriangle$ ), junto con los resultados obtenidos de la literatura para cristal de  $\text{Sr}_{0.20}\text{La}_{0.80}\text{MnO}_3$  ( $\star$ , extraído de referencia [3.2.9] y para  $\text{Ca}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{MnO}_3$  ( $\circ$ , extraído de referencia [3.2.15]).

Utilizando la expresión de  $T_C$  presentada en la [ec. 3.2.1] y reemplazandola en la [ec. 3.2.3] se obtiene la siguiente expresión del coeficiente de presión en función de  $T_C$ :

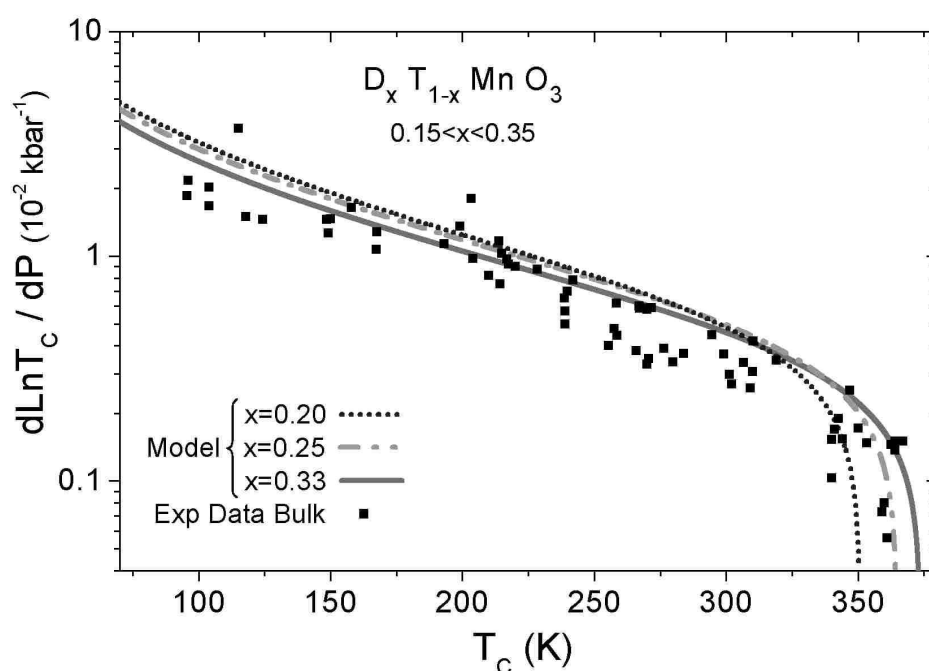
$$\frac{d\text{Ln}T_C}{dP} = \frac{d\text{Ln}T_C^M}{dP} + 2\gamma\sqrt{\beta} \sqrt{\left(\frac{T_C^M}{T_C}\right)^2 - \frac{T_C^M}{T_C}} \quad [\text{ec. 3.2.4}].$$

[3.2.15] A. Congeduti et.al. Phys.Rev.B 63 pág. 184410 (2001).

En la **fig. 3.2.12** se presentan datos del coeficiente de presión extraído de la literatura<sup>[3.2.4, 3.2.5, 3.2.9, 3.2.14 - 3.2.21]</sup> junto con la curva predicha por el modelo, presentada en la [ec. 3.2.4], para varios dopajes nominales. Claramente se puede apreciar que la curva presenta un buen acuerdo cuantitativo con los resultados experimentales, tal como se mostró en la **fig. 3.2.11** para las muestras medidas durante este trabajo.

Por otro lado, los datos bibliográficos representados corresponden a mediciones realizadas sobre compuestos con concentraciones de huecos entre 0.15 y 0.35 lo que asegura que en este rango de dopaje la dependencia de  $T_C$  con presión, dentro del error experimental, tiene un comportamiento “universal”.

La sobrestimación que presenta el modelo respecto de algunos puntos experimentales puede ser atribuida a que el valor de  $T_C$  experimental está depreciado debido al efecto del desorden ( $\sigma^2$ ) que induce una disminución de  $T_C$ , como se mostró en la sección anterior.



**Fig. 3.2.12:** Coeficiente de presión en función de  $T_C$  para los compuestos medidos en este trabajo y otros presentados en la literatura (referencias [3.2.4, 3.2.5, 3.2.9, 3.2.14, 3.2.15, 3.2.16, 3.2.17, 3.2.18, 3.2.19, 3.2.20, 3.2.21]). Las líneas corresponden al coeficiente de presión deducido del modelo para los dopajes indicados presentado en la [ec. 3.2.4].

[3.2.16] Z. Arnold, K. Kamenev, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, et al., *Appl. Phys. Lett.* **67** pág. 2875 (1995).

[3.2.17] J. J. Neumeier, M. F. Hundley, J. D. Thompson, and R. H. Heffner, *Phys.Rev. B* **52** pág. R7006 (1995).

[3.2.18] J. de Teresa, M. Ibarra, J. Blasco, J. Garcia, C. Marquina, et al., *Phys. Rev.B* **54** pág. 1187 (1996).

[3.2.19] P. Postorino, A. Congeduti, P.Dore, A.Sacchetti, F.Gorelli, et al., *Phys.Rev.Lett.* **91** pág. 175501 (2003).

[3.2.20] A. Ulyanov, I. Maksimov, E. Nyeanchi, Y. Medvedev, S. Yu, et al., *J. Appl. Phys.* **91** pág. 7739 (2002).

[3.2.21] B.Lorenz, A.Heilman, Y.Wang, Y.Xue, C.Chu, G.Zhang y J.Franck, *Phys. Rev. B* **63** pág.144405(2001)

### 3.2.3 Interpretación del modelo

En esta sección se pretende dar una interpretación del modelo propuesto en la sección anterior.

En primer lugar, se discutirá la variación porcentual de la  $T_C$  en el compuesto  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ) en función del radio medio del sitio A,  $\langle r_A \rangle$ , comparando resultados experimentales con predicciones del modelo de Doble Intercambio (DE) y del modelo que se propuso en la sección anterior (**fig. 3.2.13**).

Para calcular la predicción de  $T_C$  desde el modelo de DE, se utilizó la expresión presentada en la introducción ([**ec. 3.2.1**]) utilizando los parámetros estructurales ( $d_{\text{MnO}}$ ,  $\theta$ ) medidos para esta serie de compuestos<sup>[3.2.22]</sup>. Nuevamente, como se aprecia en la **fig. 3.2.11**, queda en evidencia que este modelo no es suficiente para explicar la dependencia obtenida experimentalmente.

En el caso del modelo propuesto en la sección anterior, se utilizaron dos expresiones para el prefactor  $T_C^M$  de la [**ec. 3.2.1**]. En el primer caso se propuso que  $T_C^M \sim \cos[(\pi - \theta)/2] / d_{\text{MnO}}^{3.5}$ , es decir una dependencia tipo DE,  $T_C^M(\text{DE})$ , que en la **fig. 3.2.13** se representa con triángulos negros macizos. Esta suposición presenta un mejor acuerdo cuantitativo que el modelo anterior, aunque en el rango de bajo dopaje las diferencias son significativas.

En el segundo caso, se agregó la contribución polarónica a la expresión anterior, es decir  $T_C^M \sim \cos[(\pi - \theta)/2] / d_{\text{MnO}}^{3.5} \exp(-\gamma E_B / \hbar \omega)$ , donde  $E_B$  es la energía de ligadura del polarón,  $\omega$  una frecuencia característica de los fonones ópticos y  $\gamma$  una constante que depende del cociente  $E_B / W$ . La dependencia de la energía de ligadura  $E_B$  con el dopaje fue extraída de la literatura<sup>[3.2.23]</sup>. Esta dependencia para  $T_C^M$  presenta un acuerdo cuantitativo para los extremos del rango de dopaje estudiado, aunque en la zona central subestima la dependencia de  $T_C$ . Las diferencias que se observan provienen de que la expresión utilizada para introducir efecto polarónico se deduce para acoplamiento electrón fonón fuerte, suposición que tiene mayor validez para los dopajes menores..

Dejando de lado una discusión minuciosa de cual sería la expresión para la contribución polarónica más adecuada para el prefactor  $T_C^M$ , está claro que el modelo propuesto en este trabajo permite obtener una estimación cuantitativa de la variación porcentual de  $T_C$  con el dopaje considerando que  $T_C^M$  está asociado con las contribuciones estructural (a través de  $d_{\text{MnO}}$  y  $\theta$ ) y polarónica.

Queda aún por analizar el origen del segundo factor  $1 - \beta(\langle r_A \rangle - r_0^M)^2$ . Según se presentó en la Introducción, en las manganitas se considera que la  $T_C$  será proporcional al ancho de la banda de conducción  $W$ , es decir  $W \sim T_C$ . Por otro lado, dado que el número de portadores de carga nominales en una manganita dopada del tipo  $\text{D}_x\text{T}_{1-x}\text{MnO}_3$  (siendo D y T átomos divalentes y trivalentes, respectivamente) es  $x$  ya sea que conduzca por electrones (si  $x < 0.5$ ) o por huecos (si  $x > 0.5$ ) y que la probabilidad de salto de los portadores es  $t_{ef}$  (ver Introducción), entonces  $W \sim t_{ef} x$ . Por lo tanto, uniendo estas dos expresiones se llega a que:

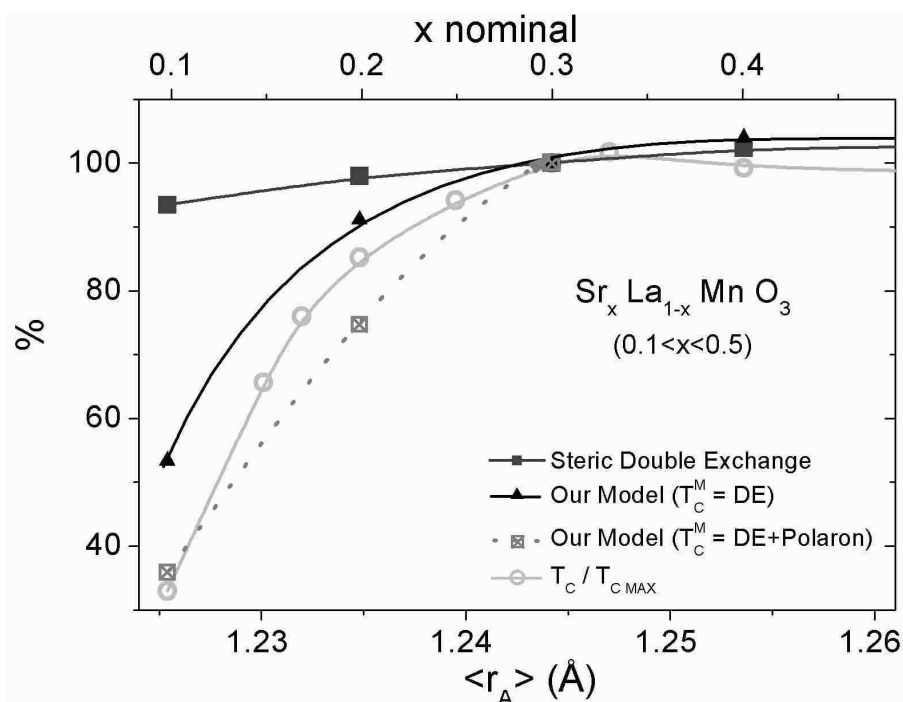
$$W \sim t_{ef} x \sim T_C = T_C^M \left[ 1 - \beta(r_A^0 - \langle r_A \rangle)^2 \right] \quad [\text{ec. 3.2.5}].$$

<sup>[3.2.22]</sup> R. Bindu, Eur. Phys. J. B **37** pág. 321 (2004).

<sup>[3.2.23]</sup> J. M. De Teresa, K. Dörr, K. H. Müller, L. Schultz y R. I. Chakalova, Phys. Rev. B **58** pág. 5928 (1998).

De esta ecuación nuevamente se puede interpretar al prefactor  $T_C^M$  como la contribución asociada al modelo de DI con correcciones polarónicas puesto que  $t_{ef}$  depende del solapamiento de las funciones de onda del oxígeno y el manganeso, como así también del ángulo relativo de los espines localizados de Mn. Mientras que el segundo factor podría asociarse con un dopaje efectivo debido a la variación del radio iónico medio del sitio A.

Para poder fundamentar esta afirmación es necesario contar con resultados experimentales y numéricos adicionales que pongan de manifiesto la existencia de esta transferencia de carga efectiva.



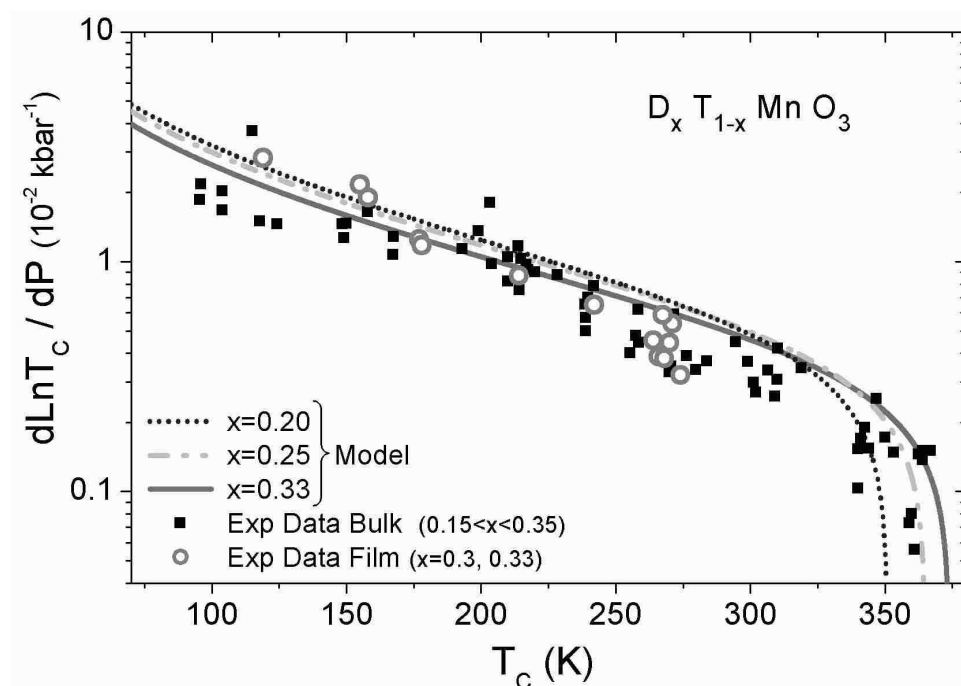
**Fig. 3.2.13:** Variación porcentual de  $T_C$  con el radio iónico medio del sitio A,  $\langle r_A \rangle$ , para el compuesto en el compuesto  $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $0.1 < x < 0.5$ ). Se comparan los resultados experimentales, con las predicciones del modelo de Doble Intercambio y el que fue propuesto en la sección anterior con expresiones particulares para el factor  $T_C^M$  (ver texto). Las líneas son guías para el ojo.

### 3.3 Manganitas dopadas con huecos: Films Epitaxiales

El objetivo de esta sección es analizar la dependencia de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) en films de manganitas crecidos epitaxialmente al variar parámetros estructurales, ya sea mediante la aplicación de presión hidrostática o al cambiar las condiciones de crecimiento (sustrato, técnica, espesor, etc.).

#### 3.3.1 Dependencia de $T_C$ con la presión hidrostática

En la sección anterior se puso de manifiesto que la temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) de manganitas dopadas con huecos, en el rango  $0.15 < x < 0.35$ , presenta un comportamiento universal al aplicar presión hidrostática. Con la intención de extender esa dependencia se analizaron resultados en films epitaxiales con composición  $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  con  $x=0.3$  y  $0.33$ <sup>[3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 3.3.4]</sup>. Estos films presentan  $T_C$  distintas dependiendo del sustrato, del método empleado en la deposición y del espesor de la manganita, entre otros. Sorprendentemente más allá del valor de  $T_C$  que presente el film, el coeficiente de presión está en excelente acuerdo con la curva obtenida para los cristales o policristales presentada en la sección 3.2.2. La curva con los datos obtenidos en los films junto con los resultados en material bulk y las predicciones del modelo y las predicciones del modelo propuesto anteriormente, se presentan en la **fig. 3.3.1**.



**Fig. 3.3.1:** Coeficiente de presión en función de la temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) obtenidos en films de  $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  ( $x=0.3, 0.33$ ) (círculos huecos claros) y cristales y policristales ( $0.15 < x < 0.35$ ) (cuadrados macizos oscuros) ya presentados en la **fig. 3.2.12** de la sección anterior. Las líneas corresponden a la predicción que se obtiene con el modelo presentado en esa misma sección.

<sup>[3.3.1]</sup> S. Jacob, T.Roch, F. Razavi, G. M. Gross y H.-U. Habermeier, J. Appl. Phys. **91** pág. 2232 (2002).

<sup>[3.3.2]</sup> T. Roch, S. Yaghoubzadeh, F. S. Razavi, B. Leibold, R. Praus, H.-U.Habermeier, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **67** pág. 723 (1998).

<sup>[3.3.3]</sup> V. Moshnyaga, S.Klimm, E.Gommert, R.Tidecks, S.Horn, K.Samwer, J.Appl.Phys.**88** pág.5305(2000)

<sup>[3.3.4]</sup> G. Gross, R.Praus, S.Yaghoubzadeh, F.Razavi, H.-U.Habermeier, J. All.Comp. **317** pág.141 (2001)

Este resultado es muy importante dado que asegura que el efecto de la presión hidrostática sobre la  $T_C$  está determinado por el valor de la  $T_C$  y tiene escasa o nula dependencia con la composición, tipo de material, método de síntesis, etc..

Por otro lado, también es destacable que el modelo presentado en la sección anterior tenga validez aún en films. En este tipo de material no es claro cómo calcular el valor del radio medio del sitio A dado que compuestos con idéntica composición química (por ende mismo  $\langle r_A \rangle$ ) pero con diferente espesor o sustrato presentan  $T_C$  diferentes. Por lo tanto la aplicabilidad del modelo y por ende el cálculo de  $T_C$  a partir de parámetros estructurales se ve supeditada a la obtención de  $\langle r_A \rangle$  en films. Este punto será discutido en la sección siguiente.

### **3.3.2 Dependencia de $T_C$ con los parámetros estructurales**

Con datos obtenidos de la literatura<sup>[3.3.5;3.3.8-3.3.17]</sup> se estudió la dependencia de la  $T_C$  con el parámetro de red  $c$  (eje cristalino perpendicular al sustrato) de la estructura en films de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.3, 0.33$ ) crecidos en forma epitaxial en diferentes: sustratos ( $\text{LaAlO}_3$  (LAO),  $\text{SrTiO}_3$  (STO),  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}$  buffered con  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ), técnicas (pulsed laser deposition (PLD), metal organic aerosol deposition (MAD)) y espesores (desde 20 a 500nm). La medición de los parámetros de red se realizó en todos los casos utilizando la técnica de difracción de rayos X. El tipo de simetría propuesto para la estructura cristalina de estos films y utilizada en los refinamientos de los difractogramas de este tipo de compuestos es pseudocúbica (con parámetro de red  $a_p$ ) u ortorrómbica  $P_{nma}$  (con parámetro de red  $a_o, b_o, c_o$ ). Cada una de estas estructuras presenta diferentes celdas unidad, por lo que los parámetros de red obtenidos en cada caso están relacionados por factores multiplicativos ( $a_o \approx c_o \approx \sqrt{2} a_p$  y  $b_o \approx 2 a_p$ ). Para unificar los resultados publicados se transformaron todos los valores reportados a aquellos correspondiente a simetría pseudocúbica.

En la **fig. 3.3.2** se presenta la dependencia de la  $T_C$  en función del valor del parámetro cristalino  $c_o$ , denominado “ $c$ ” de aquí en adelante. Según se puede observar, la  $T_C$  presenta dos comportamientos bien diferenciados. Para valores del parámetro  $c$  inferiores al valor que se da en material bulk ( $c=3.865 \text{ \AA}$ <sup>[3.3.5, 3.3.6]</sup>, representado con un punto grueso gris en la **fig. 3.3.2**) la  $T_C$  no presenta una variación apreciable; mientras que para valores mayores se observa una clara disminución a medida que se incrementa el parámetro de red.

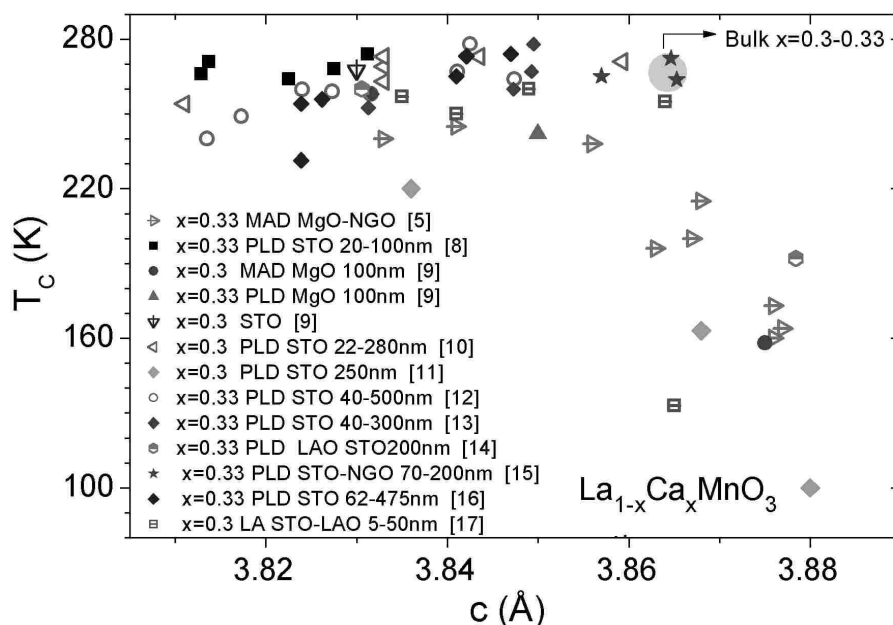
La dispersión de los datos de  $T_C$  se puede atribuir al desorden generado por el “mismatch” entre el sustrato y la estructura del material o a diferencias estequiométricas en el contenido oxígeno que puede ser diferente según la técnica empleada. El primer efecto va siendo menos importante a medida que el espesor del film se incrementa obteniéndose valores de  $T_C$  similares a los del bulk para espesores mayores a los  $\sim 200\text{nm}$ , tal como se puede apreciar en la figura inserta en la **fig. 3.3.3**. La diferencia de estequiometría de oxígeno disminuye realizando una posterior oxigenación del film. Cada una de estas causas induce diferencias en la  $T_C$  de aproximadamente  $30 \text{ K}$ <sup>[3.3.7]</sup>, valor que concuerda con la dispersión que se puede observar en la **fig. 3.3.2**, pero no es suficiente para explicar la disminución que se da para valores del parámetro  $c$  superiores al del material bulk.

<sup>[3.3.5]</sup> V. Moshnyaga, I. Khoroshun, A. Weidinger, S. Klimm, et al. J. Appl. Phys. **86** pág.5642 (1999).

<sup>[3.3.6]</sup> C. Kwon, M.C.Robson, K.-S. Kim, J. Y. Gu, S., et al. J. Magn. Magn. Mater. **172** pág. 229 (1997).

<sup>[3.3.7]</sup> A. Nucara, A. Perucchi, and P. Calvani, T. Aselage D. Emin, Phys. Rev. B **68** pág. 174432 (2003).

Un aumento en el parámetro de red perpendicular al sustrato inducirá una disminución de los ejes paralelos al plano. Bajo la aproximación de que el volumen de la celda no cambia, es decir que nos mantenemos en régimen elástico para la deformación de la red, e igual al de la celda del material bulk ( $V_{\text{Bulk}} = (3.865 \text{ \AA})^3$ ), se puede obtener el parámetro de red paralelo al sustrato,  $a_p$ . En la **fig. 3.3.3** se presenta la dependencia de  $T_C$  con este parámetro. El hecho que  $T_C$  presente la misma tendencia tanto para valores de  $a_p$  obtenidos experimentalmente (puntos macizos claros) como a través del calculo mencionado (puntos macizos oscuros) permite validar el modelo elástico de celda utilizado.



**Fig. 3.3.2:** Dependencia de la temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) de film epitaxiales crecidos sobre diferentes sustratos en función del parámetro cristalino  $c$  (eje epitaxial). El punto grueso representa los valores que se obtienen en muestras policristalinas. Datos extraídos de las referencias [3.3.5, 3.3.8, 3.3.9, 3.3.10, 3.3.11, 3.3.12, 3.3.13, 3.3.14, 3.3.15, 3.3.16, 3.3.17].

En el rango de  $a_p < 3.865 \text{ \AA}$  la  $T_C$  se deprecia al disminuir  $a_p$ . Esta dependencia de  $T_C(a_p)$  es idéntica, dentro de la incerteza que presentan los datos experimentales, que en el caso de muestras bulk en las que la variación estructural se logra mediante reemplazo químico manteniendo el dopaje fijo. En la **fig. 3.3.3** se presentan resultados obtenidos en el compuesto policristalino  $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  con  $0 < y < 1$  [3.3.18] (puntos huecos claros), donde el valor de  $a_p$  se calculó realizando el promedio de los parámetros de red perpendiculares al eje  $c$ .

[3.3.8] S. Jacob, T. Roch, F. Razavi, G. M. Gross y H.-U. Habermeier, *J. Appl. Phys.* **91** pág. 2232 (2002).

[3.3.9] V. Moshnyaga and I. Khoroshun, A. Weidinger, S. Klimm, et al., *J. Appl. Phys.* **86** pág. 5642 (2000).

[3.3.10] M. Ziese, H. C. Semmelhack y K. H. Han, *Phys. Rev. B* **68** pág. 134444 (2003).

[3.3.11] O. Lebedev, G. Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leibold y H. Habermeier, *Phys. Rev. B* **58** pág. 8065 (1998).

[3.3.12] G. M. Gross, F. S. Razavi, R. B. Praus, H.-U. Habermeier, *J. Magn. Magn. Mat.* **211** pág. 22 (2000).

[3.3.13] G. Gross, R. Praus, S. Yaghouzadeh, F. Razavi y H. Habermeier, *J. All. Comp.* **317** pág. 141 (2001).

[3.3.14] Y. Xiong, G. Wang, X. Luo, C. Wang, X. Chen, X. Chen y C. Chen, *J. Appl. Phys.* **97** pág. 83909 (2005).

[3.3.15] B. Vengalis, A. Maneikis, F. Anisimovas, R. Butkute, et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **211** pág. 35 (2000).

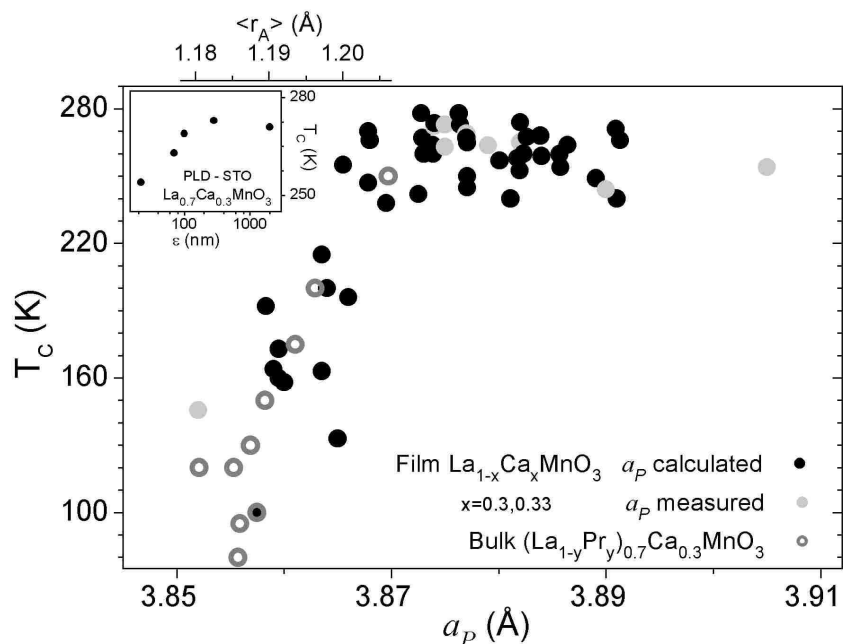
[3.3.16] G. M. Gross, R. B. Praus, B. Leibold, H.-U. Habermeier, *Appl. Surf. Sci.* **138-139** pág. 117 (1999).

[3.3.17] M. G. Blamire, B. Teo, J. H. Durrell, N. D. Mathur, et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **191** pág. 359 (1999).

[3.3.18] A. Balagurov, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, V. Aksenov, et al., *Eur. Phys. J. B* **19** pág. 215 (2001).

Por lo tanto, en vista de la evidencia experimental, presentada en la **fig. 3.3.3**, la compresión de los parámetros del plano genera una disminución de la  $T_C$  conforme ocurre en el material bulk bajo reemplazo químico.

En el eje superior de la misma figura se grafica el radio medio del sitio A de las muestras bulk, por lo tanto incrementar el parámetro  $a_P$  es análogo a incrementar el  $\langle r_A \rangle$  o la presión hidrostática, tal como se mostró en la introducción. Por otro lado, el incremento del parámetro  $a_P$  en films se puede lograr presionando uniaxialmente a lo largo del eje c. Por lo tanto, si el parámetro  $a_P$  de un film es menor que en el caso del bulk la aplicación de presión hidrostática es análoga a presionar en forma uniaxial en el eje c.



**Fig 3.3.3:** Dependencia de la  $T_C$  de film epitaxiales (círculos macizos) crecidos sobre diferentes sustratos en función del parámetro de red  $a_P$  (paralelo al sustrato). Los puntos macizos más claros corresponden a mediciones del parámetro de red en el plano, mientras que los oscuros fueron obtenidos como se describe en el texto. Los círculos huecos corresponden a resultados obtenidos en muestras policristalinas de  $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ <sup>[3.3.18]</sup>. El eje superior representa la variación del radio medio del sitio A en las muestras policristalinas mencionadas. En la figura inserta se presenta la dependencia de  $T_C$  con el espesor del film (extraída de referencia [3.3.10]).

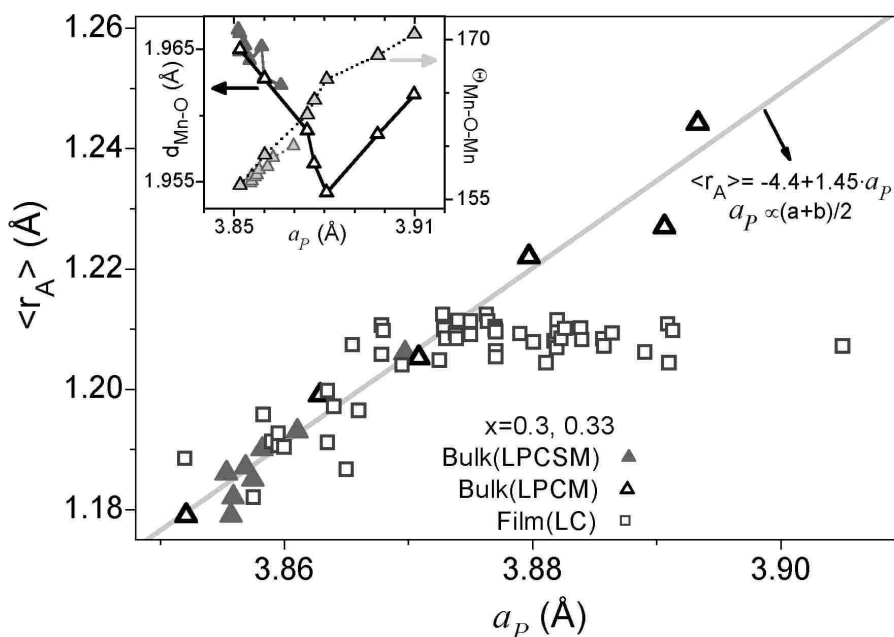
Para  $a_P > 3.865$  Å el comportamiento es totalmente diferente, al aumentar  $a_P$  la  $T_C$  permanece constante o tiende a disminuir respecto del valor del material bulk (ver **fig. 3.3.3**). Esta dependencia no se condice a lo que ocurre en el caso de muestras bulk donde se espera un crecimiento de  $T_C$  con  $a_P$  tal como ocurre en el caso de  $a_P < 3.865$  Å.

Esta misma discusión puede hacerse teniendo en cuenta el radio medio del sitio A,  $\langle r_A \rangle$ . En el caso de muestras policristalinas, este parámetro se puede obtener fácilmente a partir de los radios iónicos de las especies atómicas involucradas. Ahora bien, al considerar films también se puede realizar este cálculo pero el resultado no es representativo puesto que las distorsiones de la red inducen corrimientos de  $\langle r_A \rangle$  que no pueden ser tenidos en cuenta sencillamente. Por lo tanto, considerando la validez del modelo presentado en la sección 3.2.2 ( $T_C = T_C^M [1 - \beta(\langle r_A \rangle - r_0^M)^2]$ ) para los films, se puede obtener  $\langle r_A \rangle$  a partir del valor de  $T_C$ . La validez de esta suposición se basa en que tanto films como las muestras bulk tienen una dependencia de  $T_C$  con la presión



hidrostática que puede ser explicada cuantitativamente por dicho modelo (ver sección 3.3.1 y **fig. 3.3.1**).

En la **fig. 3.3.4** se grafica  $\langle r_A \rangle$  en función de  $a_p$  tanto en muestras bulk como en films. Tal como se espera de lo discutido anteriormente, en el rango  $a_p < 3.865 \text{ \AA}$  hay una excelente concordancia entre los datos extraídos de la bibliografía para films y los compuestos bulk. Mientras que para  $a_p > 3.865 \text{ \AA}$ ,  $\langle r_A \rangle$  no tiene una dependencia apreciable dentro de la incerteza experimental, y los resultados en films se apartan notablemente del comportamiento del material bulk.



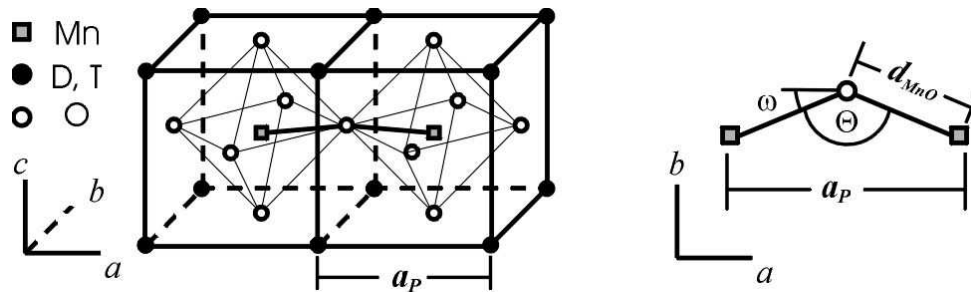
**Fig. 3.3.4:** Dependencia del radio medio del sitio A,  $\langle r_A \rangle$ , con el parámetro de red paralelo al sustrato,  $a_p$ . En símbolos llenos (triángulos y círculos) se presentan los datos obtenidos experimentalmente en muestras policristalinas obtenidos de las referencias [3.3.18] y [3.3.19], donde el valor de  $a_p$  se calculó promediando el valor de los parámetros de red perpendiculares y el de  $\langle r_A \rangle$  a partir de los radios iónicos. Los símbolos cuadrados huecos representan los resultados deducidos de los films, donde  $\langle r_A \rangle$  se dedujo a partir de la dependencia cuadrática  $T_C(\langle r_A \rangle)$  propuesta en la ecuación 3.2.1 y  $a_p$  a partir del parámetro de red  $c$  (ver texto). La línea sólida es un ajuste lineal de los datos en muestras bulk. En la figura inserta se graficó la variación de los parámetros estructurales ( $d_{MnO}$  y  $\theta_{Mn-O-Mn}$ ) obtenidos de la referencia [3.3.19].

El efecto de la variación del parámetro  $a_p$  en films se puede interpretar considerando una imagen simplificada de la estructura cristalina perovskita. Se puede relacionar el parámetro  $a_p$  con los parámetros estructurales  $d_{MnO}$  y  $\theta$ , mediante la expresión:

$$a_p \approx 2d_{MnO} \cos(\omega) \quad [\text{ec. 3.3.1}],$$

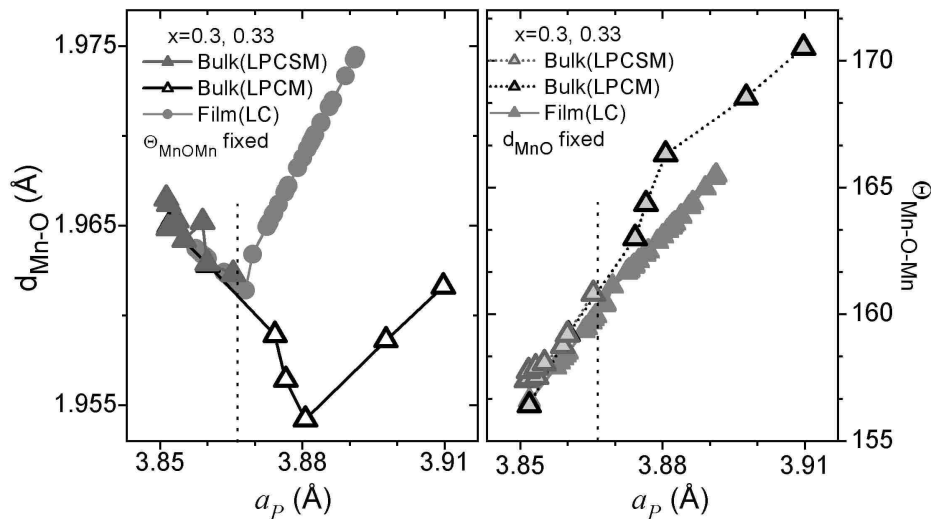
donde  $\omega = (\pi - \theta)/2$ . Esta igualdad surge de asumir que la rotación de los octaedros es mayoritariamente a lo largo del eje apical, en la **fig. 3.3.5** se esquematiza esta relación entre el parámetro de red y los estructurales  $d_{MnO}$  y  $\theta$ . Es preciso remarcar que en los casos donde se cuenta con información tanto de los parámetros de red ( $a_p$ ) como de los estructurales ( $d_{MnO}$  y  $\theta$ )<sup>[3.3.18, 3.3.19]</sup> el acuerdo entre el valor experimental y el obtenido al emplear la [ec. 3.3.1] es superior al 90% , lo que asegura que la suposición de la rotación de los octaedros puede ser aplicada en este rango de parámetros.

[3.3.19] P. G. Radaelli et al., Phys. Rev. B 56 pág. 8265 (1997).



**Fig 3.3.5:** Esquema de la celda perovskita donde se presenta una rotación de los octaedros  $MnO_6$ . Y la consecuente relación entre el parámetro de red y la distancia Mn-O ( $d_{MnO}$ ) y el ángulo Mn-O-Mn ( $\Theta$ ).

Conociendo  $a_p$  y utilizando la ecuación [3.3.1] se puede estimar el valor de  $d_{MnO}$  y/o  $\theta$ , lo que permitiría analizar más en detalle el efecto de variar  $a_p$  sobre la estructura cristalina. Dado que no es posible obtener los dos parámetros simultáneamente y que no se cuenta con información estructural de los mismos en los films estudiados se considera la variación individual de cada uno de ellos. De esta manera se puede ver que al comparar los resultados obtenidos en los films con el material bulk [3.3.18, 3.3.19] (ver **fig. 3.3.5**) se observa que la variación de la  $d_{MnO}$  presenta un comportamiento anómalo. Por un lado presenta una dependencia contraria, es decir crece al aumentar  $a_p$ , y además la variación es desmesurada (aproximadamente 0.015 Å) considerando que no se modifican las especies atómicas, siendo que al realizar reemplazos químicos se llega a un valor máximo de ~0.010 Å. En el caso de analizar la dependencia del ángulo Mn-O-Mn (con  $d_{MnO}$  constante) se observa que la tendencia es la misma que en el material y que la variación si bien es importante no presenta contradicción evidente.



**Fig 3.3.5:** Dependencia de la distancia Mn-O ( $d_{MnO}$ ) y el ángulo Mn-O-Mn ( $\Theta$ ) al variar el parámetro de red  $a_p$ . En símbolos claros se presentan los resultados publicados en muestras policristalinas de los compuestos  $(LaPr)_{0.7}(CaSr)_{0.3}MnO_3$  [3.3.18] y  $(LaPr)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  [3.3.19]. Los símbolos oscuros macizos corresponden a los cálculos de cada parámetro en los films. Claramente se observa que la variación de  $d_{MnO}$  tiene una relación anómala con lo ocurre en el material bulk, mientras que el ángulo tiene un comportamiento similar. Las líneas punteadas representan el valor de  $a_p$  correspondiente al material bulk.

Por lo tanto, en vista de los resultados presentados se puede concluir que al dilatar el eje c por encima del valor en el material que adopta en el material bulk (es decir al comprimir  $a_p$  tal que  $a_p < a_{p\ Bulk}$ ) el comportamiento de la estructura es análogo a

aplicar presión hidrostática o realizar reemplazos químicos. Mientras que al comprimir el eje  $c$  (es decir al dilatar  $a_P$ ) se observa que la  $T_C$  permanece constante o tiende a caer levemente, comportamiento que puede asociarse con que la distancia Mn-O permanece constante y solo se modificaría el valor del ángulo Mn-O-Mn. De esta manera, la distancia Mn-O ( $d_{MnO}$ ) surge como el parámetro estructural que determina la  $T_C$  de las manganitas. Para corroborar esta hipótesis sería necesario contar con la dependencia de  $T_C$  bajo presión uniaxial y/o estudios de parámetros estructurales bajo presión en films. Aunque está claro que no sería posible obtener un film cuyo valor de  $T_C$  esté por encima del que se obtiene en muestras cristalinas o policristalinas mediante deformaciones estructurales, sea a través de presión uniaxial o del método de síntesis (substrato, espesor, etc.) ya que habría que poder reducir la  $d_{MnO}$  y esto no puede lograrse mediante compresiones del eje  $a_P$ .

### **3.3.3 Dependencia de $T_C$ con la presión uniaxial**

A pesar de no contar con un film de estequiometría adecuada y con la intención de corroborar la imagen presentada en la sección anterior se realizaron mediciones bajo presión uniaxial en un film epitaxial de  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  de 100 nm de espesor, depositado sobre substrato de Si con un depósito de  $CeO_2$  /YSZ<sup>[3.3.20]</sup>. Estudios cristalográficos en estos films<sup>[3.3.20]</sup> mostraron que su crecimiento es epitaxial y con el eje  $c$  perpendicular al substrato.

La resistencia presenta una dependencia tipo semiconductor a alta temperatura, seguido por un máximo a los 150 K y luego un comportamiento metálico (ver **fig. 3.3.6**). Al aplicar presión uniaxial en la dirección perpendicular al substrato (es decir en el eje  $c$ ) se observa un aumento de conductividad eléctrica y un corrimiento del máximo hacia temperatura superiores. La temperatura de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) se definió a partir del mínimo de  $dLn(\rho)/dT$ . El valor de  $T_C$  obtenido a baja presión es de 144 K, mientras que en el compuesto cristalino es de 220 K<sup>[3.3.21]</sup>. Esta depresión de  $T_C$  está asociada, como se mencionó anteriormente, a que este film fue crecido sobre un substrato de Si que induce una dilatación en el eje  $c$  (3.84Å en el film y 3.82Å en el bulk) y por ende una contracción en el eje  $a_P$ <sup>[3.3.20]</sup>. Si se considera que la dependencia de  $T_C$  con  $a_P$  mostrada en la sección anterior es general para todas las concentraciones, entonces el hecho de que  $a_P$  esté comprimido es consistente con que la  $T_C$  sea menor que en el caso del material policristalino. Por otro lado llama la atención que el estado fundamental de este film sea conductor cuando en el material bulk se observa un estado aislante, aunque es consistente con datos reportados previamente<sup>[3.3.20]</sup>.

Si se analiza el efecto de la presión, se observa que  $T_C$  presenta un aumento monótono (ver **fig. 3.3.6(b)**) con la presión uniaxial con pendiente  $dT_C/dP = (20 \pm 4)$  K/kbar, a partir de lo cual se deduce que el coeficiente de presión toma el valor  $dLn(T_C)/dP = (0.14 \pm 0.03)$  kbar<sup>-1</sup>. Tratar de realizar una comparación entre este coeficiente de presión y la “curva universal” presentada en la **fig. 3.3.1** no tiene sentido puesto que la concentración del film no está en el rango de dopaje estudiado en la curva. Pero si se aplica la fenomenología descrita en el punto anterior, dado que el parámetro  $a_P$  está comprimido respecto del valor en el material bulk, se espera que al aplicar presión uniaxial en el eje  $c$ , se genere una dilatación de  $a_P$ . Para tratar de realizar una estimación de la dependencia de  $T_C$  con  $P$ , se puede pensar que:

<sup>[3.3.20]</sup> D. Rubi, S. Duhalde, M. Tarzzoli, G. Leyva, G. Polla, P. Levy, F. Parisi, R. Urbano, *Physica B* **320** pág. 86 (2002); D. Rubi, S. Duhalde, M.C. Terzzoli y M. Villafuerte, *Appl. Surf Sci.* **197** pág. 536 (2002).

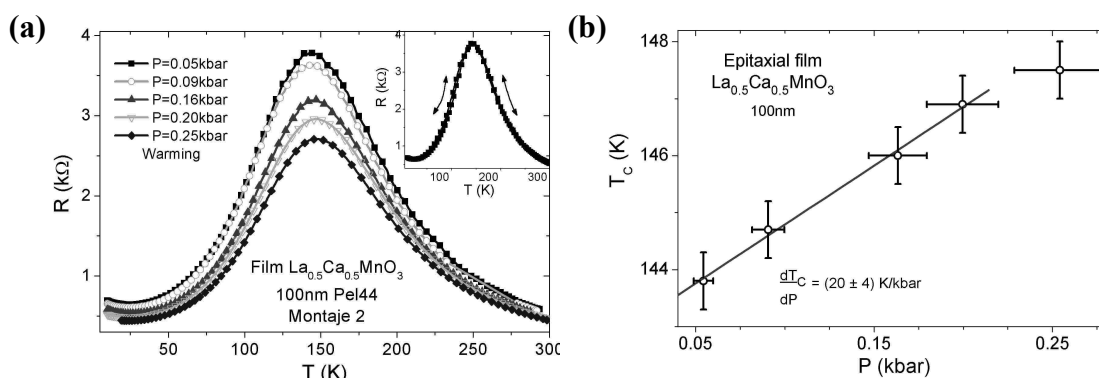
<sup>[3.3.21]</sup> R. S. Freitas, L. Ghivelder, P. Levy y F. Parisi, *Phys. Rev. B* **65** pág. 104403 (2002).

$$\frac{dT_C}{dP} \approx \frac{dT_C}{da_p} \frac{da_p}{dP} \quad [\text{ec. 3.3.2}],$$

donde el primer factor puede ser estimado utilizando la dependencia de  $T_C$  con  $a_p$  (**fig. 3.3.3**) y el segundo factor es la compresibilidad del material en el eje  $a_p$ . A partir de la **fig. 3.3.3** se obtiene que  $dT_C/da_p \sim (9 \pm 2)10^3$  K/Å (en el rango de  $a_p < a_{p \text{ Bulk}}$ ), y de estudios de difracción de neutrones en el compuesto  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  bajo presión hidrostática se llegó a que  $da_p/dP \sim -10^{-3}$  Å/kbar[3.3.<sup>22</sup>], por lo tanto se puede estimar el valor de  $dT_C/dP \sim 9$  K/kbar.

En primer lugar es importante remarcar que el efecto de la aplicación de presión uniaxial a lo largo del eje c implica una contracción de c y por lo tanto una dilatación del parámetro  $a_p$ , es por eso que la compresibilidad se toma con su valor positivo.

En cuanto al valor obtenido para  $dT_C/dP$  está claro que el acuerdo cuantitativo no es bueno pero permite predecir la tendencia ( $T_C$  crece con P) y el orden de magnitud. Se debe tener en cuenta que en la determinación de este coeficiente, se está utilizando la  $dT_C/da_p$  obtenida para el dopaje  $x=0.30-0.33$  y que la compresibilidad corresponde a otro compuesto.



**Fig. 3.3.6:** (a) Resistencia en función de la temperatura (calentando) en un film epitaxial del compuesto  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , depositado sobre sustrato de Si con un depósito de  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ , bajo presión uniaxial a lo largo del eje c. En la figura inserta se presenta la reversibilidad de la curva de resistencia al subir y bajar temperatura. (b) Dependencia de la temperatura de transición en función de la presión uniaxial.

En la bibliografía se ha reportado un único trabajo donde se estudia la dependencia de  $T_C$  bajo presión uniaxial<sup>[3.3.23]</sup>. El estudio fue realizado sobre un cristal del compuesto  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  y el resultado más importante de este trabajo, es que la  $T_C$  disminuye al aumentar la presión uniaxial en el eje c con una pendiente  $dT_C/dP = -6$  K/kbar (ver **fig. 3.3.7 (b)**) y que según los autores no tiene una explicación clara. También indicaron que la presión fue aplicada sobre un cristal que presentaba un 78% de orientación a lo largo del eje c; es decir, una proporción de la presión se aplicó a lo largo de  $a_p$ .

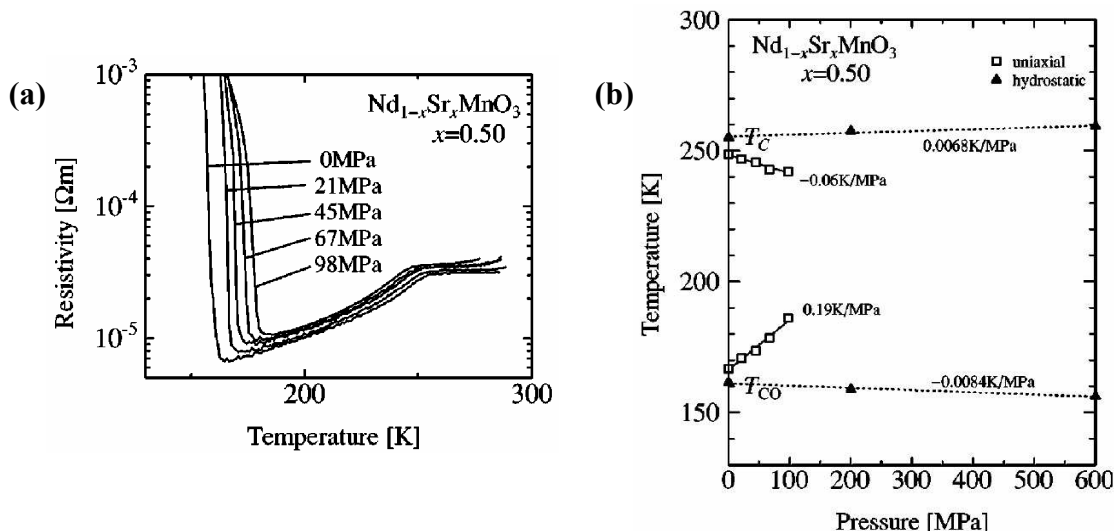
Siendo que se trata de un cristal (es decir material bulk) no se espera corrimiento de los parámetros de red, por lo que  $a_p = a_{p \text{ Bulk}}$ , por lo que al aplicar presión se comprime  $a_p$  (es decir se induce que  $a_p < a_{p \text{ Bulk}}$ ).

Al estimar la pendiente  $dT_C/dP$  siguiendo el mismo razonamiento que en el caso del film (usando la **ec. 3.3.2**), se obtiene que  $dT_C/dP = -9$  K/kbar. En este caso, dado que se comprimió el eje  $a_p$  la compresibilidad se toma con su valor negativo y el hecho de que el 22% de la presión fuera a lo largo del eje  $a_p$  es consistente con obtener una

[3.3.22] D.N.Argyriou, J.F.Mitchell, J.B.Goodenough, O.Chmaissem, S.Short y J. D. Jorgensen, Phys. Rev. Lett. **78** pág. 1568 (1997).

[3.3.23] Taka-hisa Arima y Kenji Nakamura, Phys. Rev. B **60** pág. R15013 (1999)

sobrestimación de  $dT_C/dP$ . También hay que recordar que tanto las compresibilidades como la dependencia de  $T_C$  con  $a_P$  utilizadas son extrapolaciones al dopaje  $x=0.5$  y compuesto  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Sin lugar a dudas lo más importante de este resultado es la predicción de la tendencia que presenta la  $T_C$  con  $P$  dado que hasta el momento no presentaba una interpretación clara.



**Fig. 3.3.7:** (a) Resistividad en función de la temperatura en un cristal del compuesto  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  bajo presión uniaxial a lo largo del eje cristalográfico c. (b) Dependencia de las temperaturas de transición en función de la presión. Se presentan resultados de presión uniaxial (cuadrados huecos) e hidrostática (triángulos macizos). Figuras extraídas de la referencia [3.3.23].

Más allá de una discusión cuantitativa de las estimaciones realizadas, es claro que ambos resultados permiten corroborar la imagen presentada en la sección anterior poniendo de manifiesto que el parámetro estructural que controla  $T_C$  en las manganitas es la distancia MnO. También se mostró que bajo dilatación o compresión de los parámetros de red (ya sea mediante presión o al ser depositada sobre un sustrato) se modifica esta distancia hasta alcanzar un valor mínimo que corresponde al del material bulk. Esto implica que para compuestos cuyo parámetro de red  $a_P$  sea menor que  $3.88\text{\AA}$  no hay sustrato que permita obtener una  $T_C$  mayor que la que se obtiene en el material bulk. Sería interesante corroborar que para compuestos cuyo  $a_P$  sea mayor que  $3.88\text{\AA}$  se podría obtener una  $T_C$  mayor que la del bulk al realizar una compresión de este parámetro estructural ya que esto disminuiría la distancia MnO con el consiguiente aumento de  $T_C$ , según indica la **fig. 3.3.5**.

Otro punto que resultaría importante analizar sería el estudio de la dependencia de  $T_C$  bajo presión uniaxial en films de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (con  $x=0.3, 0.33$ ) junto con el estudio de los parámetros estructurales con la intención de verificar el escenario presentado **fig. 3.3.3**.

## Capítulo 4: Presentación y Discusión de Resultados en Cobaltitas

En este capítulo se analizará el compuesto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  para dopajes  $x=0.5$  y  $0.75$ . Se realizó un detallado estudio de las propiedades de transporte bajo presión para las diferentes concentraciones de  $\text{Na}$ . Las mediciones de resistencia fueron llevadas a cabo en una celda de presión cuasi-hidroestática en la configuración de Bridgman utilizando yunques de diamante sinterizado o de carbono de tungsteno según el rango de presión, disco de pirofilita como anillo contenedor y dos discos de esteatita como medio presurizante. Los rangos de presión en los que se realizaron las mediciones son:  $0.7\text{-}8\text{GPa}$ ,  $1.4\text{-}22\text{GPa}$  y  $4\text{-}30\text{GPa}$  para cuatro (tres) muestras de polvo con  $x=0.5$  ( $x=0.75$ ) provenientes de la misma síntesis.

### 4.1) $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$

En la figura **4.1** se presenta la dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura para presiones inferiores a  $20\text{GPa}$  para una muestra con concentración  $x=0.5$  (muestra D). Para presiones bajas, se observa una transición a un estado aislante tal como fue presentado anteriormente en mediciones realizadas en monocristales<sup>[4.1]</sup>. Al aumentar la presión aplicada, esta transición se hace menos evidente pareciendo quedar suprimida para presiones superiores a  $11\text{GPa}$ , valor a partir del cual surge un estado metálico.

De hecho, fueron reportadas tres anomalías. La primera fue detectada a  $87\text{K}$  en mediciones de calor específico y susceptibilidad magnética<sup>[4.2]</sup>, pero es difícilmente detectable en la derivada de la resistencia respecto de la temperatura en monocristales dado que no tiene un efecto evidente en el transporte eléctrico. La segunda a  $53\text{K}$  está asociada con el desarrollo de un estado aislante, que fue relacionado con la localización de la carga en la subred ordenada de  $\text{Na}$ <sup>[4.1]</sup> y correlacionado con un posible ordenamiento antiferromagnético<sup>[4.3]</sup>. La tercera y última anomalía es aún más difícil de definir en temperatura, se da aproximadamente a  $20\text{K}$  y ha sido atribuida a un segundo ordenamiento magnético, esta vez de los espines de los  $\text{Co}$ <sup>[4.3]</sup>.

Tal como se realiza habitualmente en las transiciones metal-aislante<sup>[4.4]</sup>, se analizó la derivada logarítmica de la resistencia respecto de la temperatura para determinar precisamente la evolución de la temperatura de transición. El hecho de haber estudiado muestras en polvo no permitió detectar la anomalía a  $87\text{K}$ , pero se observa claramente la de  $53\text{K}$  ( $T_{C1}$  en **fig. 4.2**) como un pico bien definido, tal como se espera para una transición de fase de segundo orden<sup>[4.4]</sup>. También se puede estudiar la evolución con presión de la anomalía a los  $\sim 20\text{K}$  como el máximo de la derivada logarítmica ( $T_{C2}$  en **fig. 4.2**). Es importante remarcar en este punto que la forma de esta última anomalía no es la de una transición de fase, sino la de un “crossover” entre dos regímenes de transporte diferentes, por ej. de uno conductor a localizado.

Como se muestra en la figura **4.2**, se puede realizar un escaleo de ambas temperaturas críticas usando el mismo tipo de dependencia. La ley de escaleo es de tipo punto crítico cuántico  $|P-P_C|^m$ , con  $P_C = (-28 \pm 5)\text{GPa}$  y  $m = (0.6 \pm 0.5)$ . Este exponente es similar al

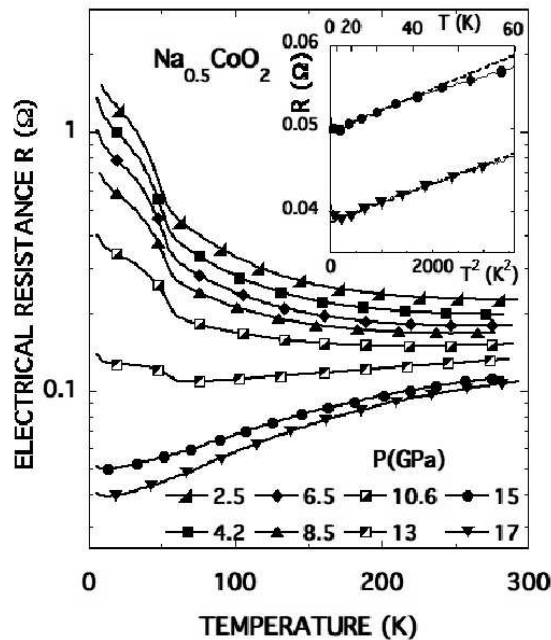
<sup>[4.1]</sup> M. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. Zandbergen, T. He, R. Cava, y N. Ong, Phys. Rev. Lett. **92** pág 247001 (2004)

<sup>[4.2]</sup> Q. Huang et al., J. Phys.:Cond. Matt. **16** pág. 5803 (2004).

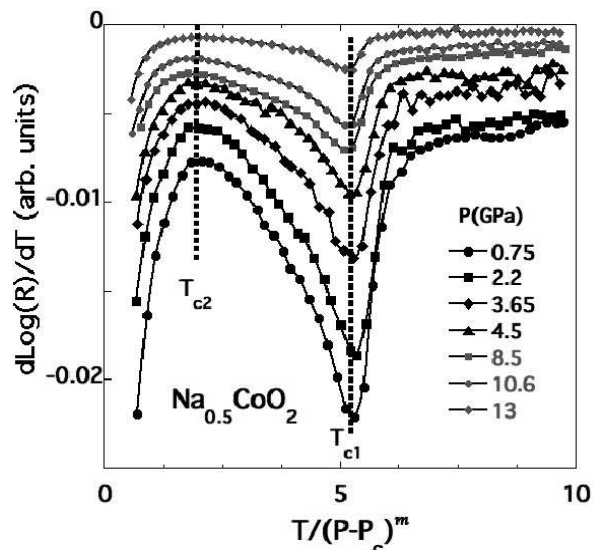
<sup>[4.3]</sup> Y.J. Uemura et al., cond-mat/0403031.

<sup>[4.4]</sup> P. M. Horn and D. Guidotti, Phys. Rev. B **16** pág. 491 (1977).

que se obtiene para la variación con presión de la transición de ordenamiento en el compuesto  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[4.5]</sup>. El valor de la  $P_C$  es negativo debido a que la transición de orden de carga está asociada con la localización de los portadores de carga en la subred de  $\text{Na}^+$  (como se analizará mas adelante) y por lo tanto es necesario separar los planos de  $\text{CoO}_2$ , efecto que se lograría con una  $P < 0$ . Las temperaturas donde ocurren ambas anomalías ( $T_{C1}$  y  $T_{C2}$ ) se incrementan al aumentar la presión (ver **fig. 4.3**).



**Fig. 4.1:** Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura en el compuesto  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  (muestra D) bajo diferentes presiones. La transición de orden de carga hacia un estado fundamental aislante se observa claramente para presiones inferiores a 11GPa. Para presiones superiores presenta un comportamiento metálico. En la figura inserta se muestra un detalle del ajuste tipo  $T^2$  a baja temperatura para las presiones mayores donde se evidencia un estado metálico.

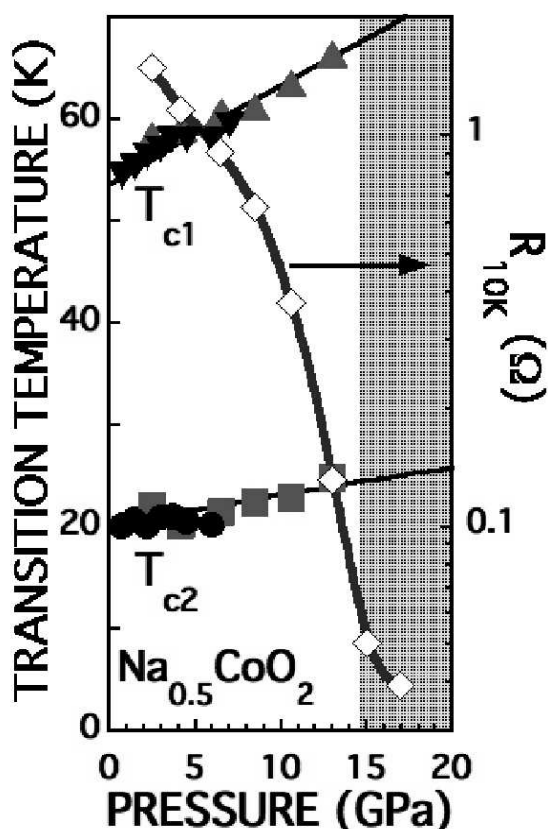


**Fig. 4.2:** Derivada logarítmica de la resistencia respecto de la temperatura obtenida en dos muestras de  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  (muestra C en símbolos negros, muestra D en símbolo grises) en función de la temperatura escalada por  $|P-P_C|^m$ , con  $P_C=(-28\pm 5)\text{GPa}$  y  $m=(0.6\pm 0.5)$ . Se puede observar que ambas temperaturas de transición ( $T_{C1}$  y  $T_{C2}$ ) presentan idéntica dependencia con la presión (líneas punteadas), es decir una ley de escalo.

<sup>[4.5]</sup> T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Mori, Phys. Rev. Lett. **89** pág. 57002 (2003).

Paradójicamente, mientras la presión tiende a deslocalizar los portadores de carga e induce un estado metálico; al mismo tiempo incrementa la temperatura de transición y el gap asociado. Esta contraposición se puede observar claramente en la figura 4.3, donde se presenta conjuntamente las temperaturas de transición y la resistencia a 10K como función de la presión. Se observa una disminución de la resistencia en dos órdenes de magnitud, mientras que las temperaturas de transición aumentan. Una explicación muy sencilla de este fenómeno podría ser atribuida a la ausencia de correlación entre las transiciones y la localización de los portadores de carga, aunque otras interpretaciones serán discutidas más adelante.

Otro punto interesante se pone de manifiesto en el rango de alta presión donde la resistencia presenta una curvatura negativa y una dependencia cuadrática ( $T^2$ ) en la región de baja temperatura (ver figura inserta en fig. 4.1), que puede implicar scattering entre portadores o entre portadores y fluctuaciones de espín. Aunque aún existe un proceso de localización para la temperatura más baja alcanzada dado que la resistencia tiende a aumentar. Siendo que han sido observados comportamientos similares de la resistividad en muestras cristalinas de composición  $x=0.31$ <sup>[4.1]</sup>, es posible interpretar que la presión induce un corrimiento del dopaje de la muestra hacia la zona del diagrama de fase con menor concentración de  $\text{Na}^+$ .

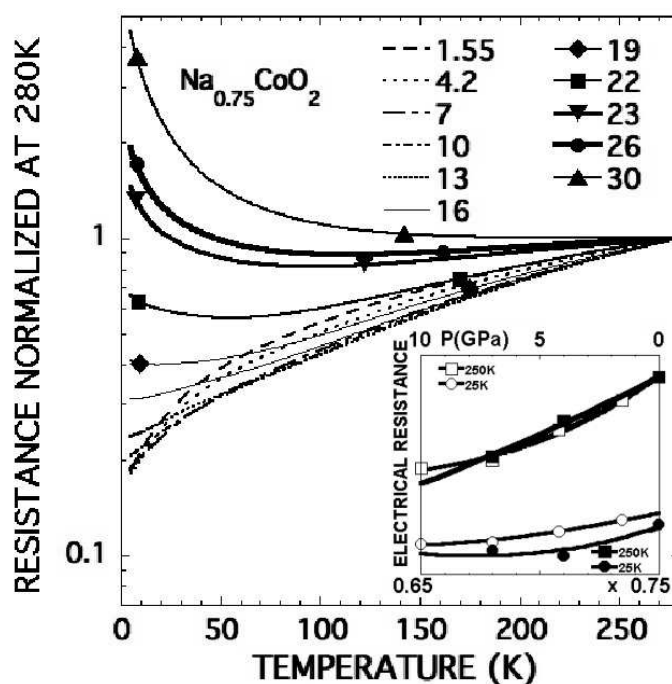


**Fig. 4.3:** Dependencia con la presión de las temperaturas de transición  $T_{c1}$  (triángulos) y  $T_{c2}$  (cuadrados y círculos) en dos muestras de  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  (muestra C en símbolos negros, muestra D en símbolo grises). Las líneas sólidas representan la ley de escalo  $T_{c_i}^0 \cdot |P - P_c|^m$ , con  $P_c = (-28 \pm 5) \text{GPa}$ ,  $m = (0.6 \pm 0.5)$ ,  $T_{c1}^0 = 53 \text{K}$  y  $T_{c2}^0 = 20 \text{K}$ . También se presenta la caída de dos órdenes de magnitud de la resistencia a 10K ( $R_{10K}$ , rombos blancos) que ocurre mientras las temperaturas de transición aumentan con presión. La región sombreada corresponde con la dependencia metálica de la resistencia con la temperatura.



## 4.2) $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$

En la figura 4.4 se muestra la resistencia en función de la temperatura para diferentes presiones en una muestra con  $x=0.75$ . En el rango de bajas presiones se observa un incremento de la metalicidad seguido por un aumento gradual de la resistencia a baja temperatura, que para las máximas presiones alcanzadas comienza a temperatura ambiente. En estas muestras tampoco es posible detectar la transición a los 20K que señala un ordenamiento magnético, probablemente debido al gradiente de presión y a que las muestras estudiadas son polvos. Contrariamente a lo observado en la composición  $x=0.5$ , a presiones bajas la resistencia presenta una dependencia metálica con la temperatura, mientras que para la máxima presión el estado fundamental es aislante, lo que implica una fuerte localización de los portadores con la compresión. Es preciso remarcar que un comportamiento similar, aunque menos marcado, se ha puesto de manifiesto en la resistividad en función del contenido de Na<sup>[4.1]</sup>. En la figura inserta en la **fig. 4.4** se compara la dependencia de la resistividad con ambos parámetros (presión y contenido de Na), a partir de lo cual se puede estimar que el efecto de la aplicación de 10GPa es equivalente a un cambio en 0.1 de la concentración de Na, es decir  $dx/dP \approx (0.01 \pm 0.005) \text{Na} / \text{GPa}$ .



**Fig. 4.4:** Resistencia normalizada a 280K en función de la temperatura de dos muestras de  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  para diferentes presiones. En la figura inserta se comparan los valores de la resistencia normalizada a 250K y 25K en función de la presión (símbolos grises, datos obtenidos en este trabajo) y del contenido de Na (símbolos negros, datos obtenidos de la referencia [4.1]).

## 4.3 Discusión

El estado aislante observado a baja temperatura en  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  ha sido atribuido a varios factores: localización de los portadores en la subred ordenada de  $\text{Na}^+$ , onda de densidad de carga (CDW) o a ordenamiento magnético u onda de densidad de espín (SDW), en todos los casos desarrollándose en la temperatura  $T_{C1}$ . Las mediciones de

conductividad óptica<sup>[4.6,4.7]</sup> han reportado un valor del cociente entre el gap  $\Delta$  y la temperatura de transición ( $T_{\text{Cl}}$ )  $f = \Delta/(k_B T_{\text{Cl}})$  que corresponde a la teoría de campo medio, es decir  $f \approx 1.75$ . La gran mayoría de los compuestos que presentan CDW (en 1D, 2D o también en 3D, para una lista detallada ver referencia [4.8]) y que han sido estudiados hasta el momento, exhiben valores mucho más grandes de  $f$ , llegando en algunos casos hasta aproximadamente 10. Estos valores del cociente  $f$  han sido atribuidos a la entropía de fonones<sup>[4.9]</sup> o a scattering inelásticos de los portadores con fonones<sup>[4.8]</sup>. Las posibilidades diferentes y degeneradas de nesting (encajado) permiten la formación de ordenamientos de corto alcance (SRO) de las fluctuaciones de las CDW a la temperatura  $T_{\text{MF}}$  con el esperado gap de campo medio, pero que no presenta orden de largo alcance (LRO)<sup>[4.10]</sup>. La temperatura de transición observada en las propiedades de transporte señalan el desarrollo del LRO a una temperatura  $T_{\text{LRO}}$  mucho menor que  $T_{\text{MF}}$ . Para obtener un cociente  $f$  que concuerde con el valor de campo medio es necesario considerar efectos externos, como pineado de los portadores, para estabilizar las fluctuaciones SRO de las CDW y permitir el desarrollo de LRO a temperaturas cercanas a  $T_{\text{MF}}$ . Por lo tanto, el ordenamiento de la subred de  $\text{Na}^+$  tiene un rol esencial en la aparición de las CDW en  $T_{\text{Cl}}$ , que corresponde a  $T_{\text{LRO}}$ . Naturalmente la compresión de la estructura al aplicar presión, incrementa la interacción entre el ordenamiento de los  $\text{Na}^+$  y los portadores, lo que explica el aumento de la temperatura de transición con presión. Sin embargo, la presión también incrementa el carácter tridimensional de la superficie de Fermi, y por ende un deterioro del nesting reduciendo el área de la superficie de Fermi por debajo del gap. De este modo, la presión libera portadores de la CDW, induciendo el estado metálico observado en las mediciones, mientras que el incremento continuo de  $T_{\text{Cl}}$  favorece el anclaje. Comportamientos similares han sido reportados en compuestos unidimensionales<sup>[4.11]</sup>, donde la temperatura  $T_{\text{LRO}}$  puede ser incrementada por el acoplamiento entre cadenas mientras que el mismo acoplamiento reduce el nesting. Estos argumentos también son válidos para una onda de densidad de espín (SDW), puesto que una CDW puede ser descompuesta en la apropiada SDW.

Los resultados en las muestras  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  también puede ser interpretados con las mismas hipótesis. Más allá que las transiciones observadas en monocristales no se detectaron en las muestras estudiadas, las inestabilidades de CDW-SDW deben estar presentes (aunque en menor grado), puesto que de acuerdo con cálculos de estructura de bandas, la superficie de Fermi de ambas concentraciones<sup>[4.12]</sup> presentan características bidimensionales. Aún cuando no haya ordenamiento de largo alcance, las fluctuaciones deberían estar presentes y pueden ser estabilizadas por el ordenamiento de los  $\text{Na}^+$ . Esto ocurrirá de manera aleatoria, de este modo el ordenamiento de los  $\text{Na}^+$  probablemente no coincida con el vector de onda de la CDW-SDW, como ocurre en el caso del  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ . Por lo tanto al incrementar la presión, la interacción con el ordenamiento de los Na será más y más importante, localizando casi todos los portadores para las presiones más altas.

Un escenario alternativo surge de las inestabilidades que inducen la desproporción ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ) en estos compuestos de valencia mixta, como ha sido sugerido en modelos

[4.6] N. L. Wang and et al., Phys. Rev. Lett. **93** pág. 147403 (2004).

[4.7] J. Hwang, J. Yang, T. Timusk y F.C. Chou, cond-mat/0405200.

[4.8] S. Blawid and A. Millis, Phys. rev. B **62** pág. 2424 (2000).

[4.9] W. L. McMillan, Phys. Rev. B **16** pág. 643 (1977).

[4.10] M. D. Núñez-Regueiro, J. M. Lopez-Castillo y C. Ayache, Phys. Rev. Lett. **55** pág. 1931 (1985).

[4.11] M. Núñez-Regueiro, J.Mignot, M.Jaime, D.Castello, P.Monceau, Synthetic Met. **56** pág 2653 (1993)

[4.12] P. Zhang, W. L. Luo, M. L. Cohen and S.G. Louie, cond-mat/0410596.

teóricos<sup>[4.13,4.14]</sup> y observado experimentalmente<sup>[4.1,4.15]</sup>. Al aplicar presión, puede ocurrir que hay conversión de iones grandes de  $\text{Co}^{3+}$  a más pequeños  $\text{Co}^{4+} + 1e^-$ , induciendo que el electrón sobrante forme parte de la banda de conducción, tal como ha sido reportado recientemente el hidróxidos de valencia mixta  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ <sup>[4.16]</sup>.

Dentro de esta imagen, el incremento de la densidad de portadores bajo presión puede explicar el aumento de la resistencia a baja temperatura en el compuesto con  $x=0.75$  y la metalización en el caso de  $x=0.5$ . Mientras que el incremento de las temperaturas de transición puede ser atribuido al aumento de la interacción entre los portadores y el ordenamiento de los  $\text{Na}^+$  bajo presión.

Este paralelismo entre la presión y la variación de la concentración de Na también se puede deducir de cálculos de estructura de bandas<sup>[4.17]</sup> que muestran que la coordenada  $z$  del oxígeno, semiancho del plano  $\text{CoO}_2$ , presenta una dependencia cuadrática con la concentración de Na. Siendo que la presión comprime el eje  $z$ , se puede esperar un cambio en la densidad de estados en el nivel de Fermi, que se expresará en un cambio en la concentración de Na. De esta manera se puede estimar el orden de magnitud de este cambio,  $dx/dP$ . Tomando en cuenta el trabajo de Zhang et al.<sup>[4.17]</sup>, se obtiene que  $dx/dz \approx 9\text{Å}^{-1}$  para  $x=0.75$ , y considerando la compresibilidad del parámetro de red  $c$  medida<sup>[4.18]</sup>,  $\beta_c = 0.0085\text{GPa}^{-1}$ , resulta que  $dx/dP \approx 0.019\text{GPa}^{-1}$ , que está en acuerdo con el valor estimado a partir de la figura inserta en la **fig. 4.4**,  $dx/dP \approx (0.01 \pm 0.005)\text{Na}/\text{GPa}$ .

En la muestra que presenta un estado superconductor al ser hidratada, Lorenz et al.<sup>[4.19]</sup> mostraron que la temperatura crítica ( $T_C$ ) decrece al aumentar la presión según la ley  $T_C(P) = 4.68 - 0.0047P - 0.183P^2$  y atribuyeron completamente esta variación al incremento del acoplamiento entre planos, dado que no consideraron la existencia del reservorio de carga.

Asumiendo un paralelismo entre el efecto de la presión y la concentración de Na, se aplicó el formalismo desarrollado para la transferencia de carga empleado en cupratos (ver por ej. ref. 20). En primer lugar, se ajustó una función cuadrática a la dependencia de  $T_C$  con la concentración de Na ( $x$ ),  $T_C(x) = T_C^{\text{max}} [1 - \eta(x_{\text{opt}} - x)^2]$  donde  $T_C^{\text{max}}$  es el máximo de  $T_C$ ,  $x_{\text{opt}}$  es la concentración óptima y  $\eta$  un parámetro que controla la curvatura<sup>[4.21]</sup> cuyo valor luego de realizar el ajuste fue  $\eta=370$ . Teniendo en cuenta la expresión presentada por Lorenz et al., el término cuadrático deberá tomar el valor  $-\eta T_C^{\text{max}} (dx/dP)^2$ , a partir de lo cual se deduce que  $(dx/dP) = 0.0103\text{GPa}^{-1}$ , valor que presenta un muy buen acuerdo con el resultado obtenido en el caso de muestra no hidratada estudiada en este trabajo. Por ende, la variación de  $T_C$  con presión puede ser interpretada en términos de la transferencia de carga o dicho de otro modo la variación de la concentración de portadores. Aunque para poder corroborar esta hipótesis es necesario completar los resultados con mediciones de efecto Hall presión en las muestras hidratadas.

[4.13] K. W. Lee, J. Kunes y W.E. Pickett, Phys. Rev. B **70** pág. 045104 (2004).

[4.14] O. I. Motrunich y P. A. Lee, Phys. Rev. B **69** pág. 214516 (2004).

[4.15] I.R. Mukhamedshin, H. Alloul, G. Collin y N. Blanchard, cond-mat/0402074.

[4.16] M.Pasternak, A.Milner, G.Kh.Rozenberg, R.Taylor, y R.Jeanloz, Phys. Rev. Lett. **92**, 085506 (2004).

[4.17] P. Zhang, W. Luo, V. H. Crespi, M. L. Cohen y S. G. Louie, Phys. Rev. B **70** pág. 85108 (2004).

[4.18] S. Park, Y. Le, A. Moodenbaugh, y T. Vogt, Phys. Rev. B **68**, 180505 (2003).

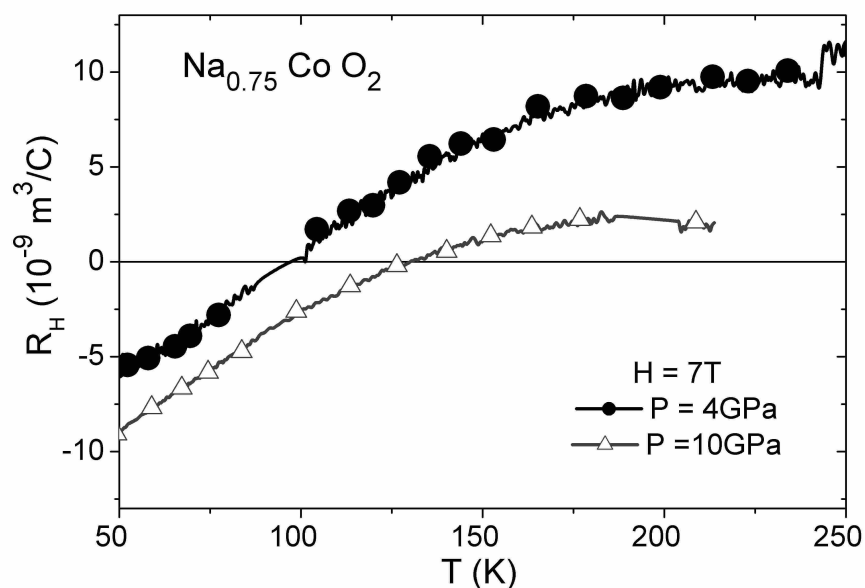
[4.19] B. Lorenz, J. Cmaidalka, R.L. Meng, y C.W. Chu, Phys. Rev. B **68**, 014512 (2004).

[4.20] C. Acha y M. Núñez-Regueiro, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by A. Narlikar (Nova Science Publishers, Commack, N.Y., 1997), Vol. **24**, p.203.

[4.21] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, y R. J. Cava, Nature **424**, 527 (2003).

Se realizaron mediciones de efecto Hall bajo presión para la concentración  $x=0.75$  que se presentan en la **fig. 4.5**. Obviamente una comparación cuantitativa con mediciones previas es imposible dado el carácter granular de las muestras estudiadas en este trabajo. Además tampoco es posible realizar un análisis riguroso de la dependencia del coeficiente Hall  $R_H$  con la temperatura dado que presenta un carácter anómalo<sup>[4.22]</sup>. Pero la evolución con presión es cualitativamente similar a la evolución con la concentración de  $\text{Na}$  y las mediciones obtenidas confirman el escenario de transferencia de carga al aplicar presión, más allá de las limitaciones mencionadas.

La interacción entre los iones de  $\text{Na}^+$  y los portadores de carga puede ser una de las razones por las que al intercalar moléculas de agua aparezca un estado superconductor, dado que la expansión que genera en la estructura desfavorece fuertemente esta interacción. Si ésta fuera la única razón, debería haber un valor crítico del parámetro de red  $c$  a partir del cual esta interacción fuera despreciable y la superconductividad surgiera. Presumiblemente este valor crítico debería coincidir con la desaparición del ordenamiento de la carga, si la interacción involucrada en la localización fuera la componente principal de la superconductividad tal como sería el caso del compuesto  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[4.23]</sup>. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para  $T_{co}$  y la variación del parámetro  $c$  con presión ya publicada<sup>[4.24]</sup> se puede extrapolar el valor de  $c$  para el cual  $T_{co}=0$ . Se obtiene que el valor crítico del parámetro  $c$  es  $(13.9\pm 1)\text{\AA}$ , que está  $\sim 5\text{\AA}$  por debajo del parámetro que presenta el compuesto superconductor ( $\sim 19\text{\AA}$ ), lo que pone de manifiesto que la interacción que involucra a los portadores y el ordenamiento de los iones de  $\text{Na}$  no es responsable de la aparición del estado superconductor.



**Fig. 4.5:** Dependencia del coeficiente Hall ( $R_H$ ) con la temperatura y la presión para una muestra de  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ . Cualitativamente presenta una forma similar a las mediciones reportadas en la literatura.

En conclusión, se mostró que la presión incrementa las temperaturas de transición en el compuesto con concentración de  $\text{Na}$  0.5, mientras que el estado fundamental aislante desaparece bajo presión. El aumento de la temperatura de transición fue atribuido al desarrollo del estado ordenado debido al incremento del proceso de localización en la

<sup>[4.22]</sup> Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava y N. P. Ong, cond-mat 0305455

<sup>[4.23]</sup> T. Yamauchi, Y. Ueda, y N. Mori, Phys. Rev. Lett. **89**, 57002 (2003).

<sup>[4.24]</sup> S. Park, Y. Le, A. Moodenbaugh, and T. Vogt, Phys. Rev. B **68** pág. 180505 (2003).

subred de  $\text{Na}^+$ , mientras que el pasaje a un estado fundamental metálico al aumento de los portadores de carga bajo presión inducido por el deterioro del nesting o por la cancelación de la desproporción de carga. Los resultados presentados ponen de manifiesto la importancia de la interacción  $\text{Na}^+$ -portadores, y su extrapolación al compuesto superconductor muestra que puede no ser el único impedimento para el desarrollo de la superconductividad.

## Capítulo 5: Conclusiones

En esta tesis se ha presentado un estudio detallado de las propiedades de transporte en función de presión, temperatura y campo magnético en manganitas y cobaltitas. A continuación se presentan las conclusiones principales:

En cuanto al estudio de manganitas dopadas con electrones (concentración de Mn+4 superior a 0.5) se puso de manifiesto la necesidad de considerar una contribución adicional al coeficiente de presión además del término estructural. Se mostró que esta contribución adicional puede ser asociada con que los portadores de carga son polarones de Fröhlich en el régimen de acoplamiento intermedio. Y que al considerar el efecto de la presión en las modificaciones que los polarones introducen en el ancho de banda, se obtiene un acuerdo cuantitativo de la dependencia de la transición ferromagnética ( $T_C$ ) con presión obtenida experimentalmente.

Este análisis resultó insuficiente para explicar el efecto de la presión en la  $T_C$  de manganitas dopadas con huecos. Esto motivó a que se propusiera un modelo fenomenológico, basado en la dependencia de  $T_C$  con el radio iónico medio  $\langle r_A \rangle$ . Este modelo sencillo permitió predecir cuantitativamente el coeficiente de presión  $dLn(T_C)/dP$  para el rango de dopaje  $0.15 < x < 0.33$  y la dependencia de  $T_C$  con el desorden introducido por el reemplazo de iones. En cuanto a la interpretación de la expresión que se propone para  $T_C$ ,  $T_C = T_C^M(x) [1 - \beta(x) (\langle r_A \rangle - r_0^M)^2]$ , se pudo asociar el prefactor  $T_C^M$  con las contribuciones estructurales y polarónicas, mientras que se sugirió que el factor que depende de  $\langle r_A \rangle$  puede estar relacionado con una transferencia efectiva de carga.

También se mostró que el efecto de la presión hidrostática sobre la  $T_C$  sigue una “curva universal” tanto en materiales bulk como en films que está bien descrita por el modelo fenomenológico propuesto.

Al analizar el efecto de deformaciones uniaxiales de la red cristalina en las manganitas se puso de manifiesto que el parámetro estructural que controla  $T_C$  es la distancia Mn-O. Bajo este escenario se logró predecir el efecto de la presión uniaxial en un film y un cristal de composición  $x=0.5$  con buen acuerdo cuantitativo.

En lo que respecta a las cobaltitas, se mostró que la presión incrementa las temperaturas de transición en el compuesto  $Na_{0.5}CoO_2$  y simultáneamente induce la desaparición del estado aislante de baja temperatura. El aumento de la temperatura de transición fue atribuido al desarrollo del estado ordenado debido al incremento del proceso de localización en la subred de  $Na^+$ , mientras que el pasaje a un estado fundamental metálico al aumento de los portadores de carga bajo presión inducido por el deterioro del nesting (encajado) o por la cancelación de la desproporción de carga. Los resultados presentados ponen de manifiesto la importancia de la interacción entre la subred de  $Na^+$  y los portadores, y su extrapolación al compuesto superconductor muestra que puede no ser el único impedimento para el desarrollo de la superconductividad.

En este punto resulta interesante presentar algunos aspectos que pueden ser estudiados como continuación de los estudios presentados en esta tesis:

En primer lugar sería interesante extender el modelo fenomenológico presentado para dopajes superiores a  $x=0.33$ , de manera de corroborar el comportamiento parabólico de  $T_C$  con  $\langle r_A \rangle$ . Además para poder confirmar la interpretación de los distintos factores que determinan  $T_C$  es necesario contar con resultados experimentales y numéricos adicionales que pongan de manifiesto la existencia de la transferencia de carga efectiva propuesta.

En cuanto a los films, la realización de experimentos bajo presión uniaxial y estudios más detallados de los parámetros estructurales permitirían verificar la preponderancia de la distancia Mn-O en la determinación de  $T_C$ . Además también sería interesante extender el estudio a un rango más amplio de dopaje y a films cuyo parámetro  $a_p$  sea mayor a  $3.88\text{\AA}$ .

Una extensión natural de los estudios realizados en films es analizar el efecto de la presión en muestras policristalinas con distinto tamaño de partículas, particularmente en el rango nanométrico. Se han realizado estudios preliminares en el compuesto  $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  que ponen de manifiesto la importancia del tamaño de grano en las propiedades de transporte y en la dependencia de las temperaturas de transición con la presión. Sería importante completar este análisis para un rango más amplio de tamaño de partículas con la intención de separar los efectos asociados a la influencia del tamaño finito de los granos y sus interfaces.

### **Publicaciones realizadas durante esta tesis:**

- 1) "Pressure sensitivity of the ferromagnetic transition in perovskite manganites revisited"  
G.Garbarino, C.Acha, G.Leyva y G.Polla,  
En prensa, será publicado en AIP Conference Proceedings series (Low Temperature Physics Conference, Septiembre 2005).
  
- 2) "Current-induced effects in  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $y=0.35$ ) single crystals"  
G.Garbarino, M.Monteverde, C.Acha, P.Levy, M.Quintero, T.Y.Koo y S.W.Cheong.  
Physica B, vol. **354** pág. 16 (2004).
  
- 3) "Pressure dependence of the superconducting transition temperature of  $\text{MgCNi}_3$ "  
G.Garbarino, M.Monteverde, M.Nuñez-Regueiro, C.Acha, R.Weht, T.He, K.Regan, N.Rogado, M.Hayward y R.J.Cava.  
Physica C, vol. **408-410** pág. 754 (2004).
  
- 4) "Revealing polarons with high pressure on low electron-doped manganites"  
G.Garbarino, C.Acha, D.Vega, G.Leyva, y G.Polla.  
Physical Review B, vol. **70** pág. 14414 (2004). Cond-mat/0310044.
  
- 5) "Low temperature irreversibility induced by thermal cycles on two prototypical phase separated manganites"  
J. Sacanell, M. Quintero, J. Curiale, G. Garbarino, C. Acha, R.S. Freitas, L. Ghivelder, G. Polla, G. Leyva, P. Levy y F. Parisi.  
Journal of Alloys and Compounds, vol. **369** pág. 74 (2004). Cond-mat/03090973.



# Pressure Sensitivity of the Ferromagnetic Transition in Perovskite Manganites Revisited

G. Garbarino<sup>1</sup>, C. Acha<sup>1</sup>, G. Polla<sup>2</sup> and A. G. Leyva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Laboratorio de Bajas Temperaturas, Depto. de Física, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina*

**Abstract.** It was already shown that a qualitative understanding of the pressure effects on the ferromagnetic transition temperature ( $T_c$ ) of the perovskite manganites ( $AMnO_3$ ) results from the variation of the geometric factors that control the bandwidth, the Mn-O-Mn bond angle and the Mn-O bond length and also from the reduction of the effective mass related to the polaronic nature of the carriers. But, up to now, a quantitative agreement was not really obtained, particularly for the hole-doped manganites. Here, we present results on the pressure effects in the  $T_c$  of  $La_{0.8}(Ca,Sr)_{0.2}MnO_3$  ceramic samples. Our results are described within a phenomenological approach based on the well known dependence of  $T_c$  on the mean A ionic radius, that gives a good quantitative agreement of the pressure sensitivity of  $T_c$  for several hole-doped manganites.

**Keywords:** Manganites, Pressure Effects.

**PACS:** 71.30.+h, 75.30.Kz, 75.47.L

In the last years many efforts have been devoted to determine the relevant electronic and structural parameters that determine the Curie temperature  $T_c$  of manganites. Historically, the Double Exchange model (DE) was successfully applied in order to correlate electrical transport properties and magnetic ordering in these compounds [1]. But, from the early experiments in the middle of the 90's, the necessity of including polaronic contributions was clear, in order to account for their experimental evidences [2]. Particularly, although a good qualitative understanding for the pressure sensitivity of  $T_c$  was achieved, a quantitative agreement was not obtained [3]. Here we present a phenomenological model based on the  $A$  mean ionic radius dependence of  $T_c$  for the large bandwidth  $AMnO_3$  hole-doped perovskites, which usefully describes the quantitative dependence of  $T_c$  with pressure ( $P$ ).

In order to modify the  $A$  mean ionic radius ( $\langle r_A \rangle$ ) and to analyze the  $T_c(P)$  dependence for these samples at a fixed nominal doping, we have prepared by liquid mix good quality ceramic samples of the hole-doped large bandwidth  $La_{0.8}Ca_{0.2-y}Sr_yMnO_3$  compound

( $0 \leq y \leq 0.2$ ). Details of its synthesis will be published elsewhere [4]. We have performed 4 terminal DC resistivity measurements as a function of temperature ( $T$ ) and pressure ( $P$ ) in the  $4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  and  $P < 1.2 \text{ GPa}$  range. Pressure was applied hydrostatically using a CuBe piston-cylinder cell with a mixture of kerosene-oil as the pressure transmitting medium. Pressure was measured at room temperature by using a calibrated InSb sensor and presents less than a 1% variation over all the temperature range. Temperature was measured using a well calibrated carbon-glass thermometer.

The  $\langle r_A \rangle$  dependence of  $T_c$  for these samples is shown in Fig. (1). The ambient pressure  $\langle r_A \rangle$  values were calculated using the reported ionic radii in Ref. [5]. We have also included in this curve all the  $T_c(\langle r_A(P) \rangle)$  points obtained from the pressure experiment by assuming that  $\langle r_A \rangle$  varies linearly with pressure. This assumption was previously verified [6] from experimental results ( $d(\langle r_A(P) \rangle)/dP = \gamma$ ;  $\gamma = 0.000375 \text{ \AA kbar}^{-1}$ ). We have also included points from other  $D_xT_{1-x}MnO_3$  compounds, where D and T are divalent or trivalent atoms, respectively.



## Current-induced effects in $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ( $y = 0.35$ ) single crystals

G. Garbarino<sup>a</sup>, M. Monteverde<sup>a,1</sup>, C. Acha<sup>a,\*,2</sup>, P. Levy<sup>b,3</sup>, M. Quintero<sup>b</sup>,  
T.Y. Koo<sup>c</sup>, S.-W. Cheong<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup>Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup>Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, NJ, USA

---

### Abstract

DC electrical current-dependent resistance and pulsed current–voltage characteristics as a function of temperature of mixed valent Mn oxide-based  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.35$ ) single crystals are reported. We find that the low-temperature regime of this material is strongly current dependent. For small current densities ( $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), the metal–insulator transition related to the low-temperature enlargement of the ferromagnetic fraction is not observed down to 10 K. Higher current densities causes a large decrease of the resistance, which is temperature dependent and exhibits memory effects. Our results are interpreted within a scenario of strong competition between charge and ferromagnetic ordering.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

PACS: 71.30.+h; 72.15.Eb; 72.20.Ht; 75.47.Lx

Keywords: Non-linear effects; Manganites; Percolation; Phase separation

---

### 1. Introduction

The magnetic phase separation scenario that presents some manganites can be very useful to

produce samples with a controlled mixture of charge-delocalized ferromagnetic (CD-F) and charge-ordered, antiferromagnetic (CO-AF) phases. It will be technically interesting to externally control the proportions of these highly conducting and insulating mixtures as a change in the resistivity of several orders of magnitude can be obtained as a consequence of the percolating nature of the problem [1]. This kind of framework was already observed for hole-doped manganites

---

\*Corresponding author. Fax: +054 11 45763357.

E-mail address: [acha@df.uba.ar](mailto:acha@df.uba.ar) (C. Acha).

<sup>1</sup>Also at CRTBT (CNRS) Grenoble, France.

<sup>2</sup>Also fellow of CONICET of Argentina.

<sup>3</sup>Also fellow of CONICET of Argentina.



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Physica C 408–410 (2004) 754–755

PHYSICA C

[www.elsevier.com/locate/physc](http://www.elsevier.com/locate/physc)

## Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{MgCNi}_3$

G. Garbarino <sup>a,b</sup>, M. Monteverde <sup>b</sup>, M. Núñez-Regueiro <sup>a,1</sup>, C. Acha <sup>b,\*</sup>,  
R. Weht <sup>c</sup>, T. He <sup>d</sup>, K.A. Regan <sup>d</sup>, N. Rogado <sup>d</sup>, M. Hayward <sup>d</sup>, R.J. Cava <sup>d</sup>

<sup>a</sup> *Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., 25 Avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France*

<sup>b</sup> *Lab. de Bajas Temperaturas, Depto. de Física—FCEyN—UBA, Ciudad Universitaria, PAB I (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina*

<sup>c</sup> *Departamento de Física, CNEA, Avda. General Paz y Constituyentes, 1650 San Martín, Argentina*

<sup>d</sup> *Department of Chemistry and Materials Institute, Princeton University, Princeton, NJ 08544, USA*

### Abstract

The new superconductor  $\text{MgCNi}_3$  with a  $T_C \sim 8$  K is an interesting candidate for non-conventional superconductivity as it is in the borderline of ferromagnetism. We have performed a systematic study of several samples of this compound under pressures up to 25 GPa, measuring the electrical resistivity between 1 and 300 K. We observe a slight increase of the critical superconducting transition temperature at high pressures. Our results are compared with the evolution under pressure of the calculated electronic band structure.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Pressure effects; Superconductivity

The recent discovery [1] of superconductivity at 8 K in the intermetallic perovskite  $\text{MgCNi}_3$  has raised questions about the origin of superconductivity in this material. First, it has to be remarked that this compound has the same perovskite structure as many interesting oxides. Also, as it has a large proportion of Ni per unit cell, magnetic fluctuations can be expected to play a role. Most interesting is the fact that the Fermi level lies in the vicinity of a large peak of the electronic density of states suggesting that this material is near a ferromagnetic state, as has been predicted for a hole doping [2]. The question of unconventional superconducting is then relevant, though the evidence gathered up to now is not definitive. In this note we report measurements of the electrical resistivity and the variation of

the superconducting transition temperature ( $T_C$ ) under pressure.

Four probe d.c. electrical resistivity measurements were performed in a sintered diamond Bridgman anvil apparatus. Samples were fabricated as described elsewhere [1], and different stoichiometries were measured: S1 a polycrystal, S2 a powder, S3 a polycrystalline sample with an excess of Ni and S4 similar to S3 but without Ni.

On Fig. 1 we have plotted the evolution of  $T_C$ . We observe a different value of  $T_C$  at ambient pressure for each sample, that can be attributed to a different carbon concentration [3]. For a lower  $T_C$  sample a small decrease followed by an increase above 2 GPa has been reported [4] and related to a possible phase transition. Starting at higher pressures, we observe in our samples a monotonous increase of  $T_C$  with pressure. We note that for all the samples at high pressure  $d \ln T_C / dP$  is practically the same.

It is known that the standard behavior for  $s$ - $p$  superconductors is a decrease of  $T_C$  with pressure due to the pressure stiffening of the lattice. While the

\* Corresponding author. Fax: +54-1145763357.

*E-mail addresses:* [nunez@grenoble.cnrs.fr](mailto:nunez@grenoble.cnrs.fr) (M. Núñez-Regueiro), [acha@df.uba.ar](mailto:acha@df.uba.ar) (C. Acha).

<sup>1</sup> Fax: +33-476-875060.

**Revealing polarons with high pressure on low electron-doped manganites**

G. Garbarino and C. Acha\*

*Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina*

D. Vega, G. Leyva, and G. Polla

*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina*

C. Martin, A. Maignan, and B. Raveau

*Laboratoire CRISMAT, UMR 6508, ISMRA, 14050 Caen Cedex, France*

(Received 1 October 2003; published 14 July 2004)

Pressure sensitivity (up to 1 GPa) of the electrical resistivity and of the ac susceptibility was measured for low electron-doping levels of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  (CYMO) and of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  (CSMO) ceramic samples ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ ). A very weak pressure dependence of the Curie temperature ( $T_c$ ) was observed for both systems ( $\sim 6 \text{ K GPa}^{-1}$ ), when compared to the hole-doped manganites of the same  $T_c$  ( $\sim 20 \text{ K GPa}^{-1}$ ). Our results can be interpreted within a modified double exchange scenario, where pressure alters the reduction of the bandwidth produced by the electron-phonon interaction associated with small Fröhlich polarons in the weak to intermediate coupling regime.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.014414

PACS number(s): 75.30.Kz, 71.38.-k, 72.20.Ee, 75.47.Lx

**I. INTRODUCTION**

The study of high-pressure effects on the magnetic transitions and the electrical transport properties of manganite compounds can provide useful information about the relevant mechanism in magnetic ordering and its relation to transport properties. Indeed, this was the case for the pressure dependence of the Curie temperature [ $T_c(P)$ ], mostly studied, up to now, in the hole-doped part of the phase diagram of these compounds.

It was experimentally shown<sup>1,2</sup> that the pressure coefficient [ $d \ln(T_c)/dP$ ] as a function of  $T_c$  follows a sort of universal curve, independent of the mean  $A$  ionic radius  $R_A$  ( $1.124 \text{ \AA} < R_A < 1.147 \text{ \AA}$ ) for the  $\text{A}_{0.67}\text{B}_{0.33}\text{MnO}_3$  compounds ( $A = \text{Pr, Sm, Nd, Y, La}$ ;  $B = \text{Ca, Sr}$ ), or the doping level  $x$  ( $0.2 \leq x \leq 0.4$ ) for  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

It has also been shown<sup>1</sup> that a qualitative understanding of this curve can be obtained in terms of the double exchange (DE) model.<sup>3,4</sup> Within this model, pressure increases the transfer integral of the  $e_g$  electron, which is hopping from  $\text{Mn}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{4+}$ . This results in a broadening of the bandwidth ( $W_0$ ), which yields an increase of  $T_c$ . This can be understood by considering the pressure dependence of two geometric or steric factors, both of which control  $W_0$ : the Mn-O distance ( $d_{\text{Mn-O}}$ ) and the bending angle ( $\Theta$ ) of the Mn-O-Mn bond. However, calculations based on a simple model related to pressure variations of the steric factors do not give a good quantitative agreement with the experimental data. A better quantitative prediction can be obtained by considering the polaronic modifications of  $W_0$  due to the Jahn-Teller (JT) cooperative effect. The existence of these polaronic contributions was clearly established for some of the manganite compounds.<sup>5-8</sup> It has been shown that a positive contribution to the pressure dependence of  $T_c$  arises from the negative pressure derivative of the isotope exponent,  $\alpha$

$= 1/2 \gamma E_{JT}/h\omega$ , where  $\gamma$  is a positive constant ( $\leq 1$ ),  $E_{JT}$  is the JT energy, and  $\omega$  is an appropriate optical frequency. Even though the experimental results could not be suitably fitted by this model, as for example, in the case of the studies of the oxygen-isotope effects under pressure in the  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  samples,<sup>9</sup> the  $d \ln T_c/dP$  value observed for the  $^{18}\text{O}$  sample (23%) is higher than the one predicted by this model (6%). It was shown<sup>10</sup> that this controversy can be solved considering the polaron theory in the intermediate electron-phonon coupling region ( $\lambda \sim 1$ ) and in the adiabatic approximation,<sup>11</sup> which also gives an adequate description of the electrical conductivity for temperatures above  $T_c$ .

The study of electron-doped manganites can shed light on the issue whether polarons are relevant or not to the  $T_c(P)$  dependence in manganites. As the low  $e_g$  level occupancy of the  $\text{Mn}^{4+}$  ions no longer favors the JT distortion, JT polaronic effects are not expected to contribute to transport properties or to magnetic ordering in the same way they are expected to participate in the hole-doped part of the phase diagram. Then, a small  $T_c(P)$  dependence for the electron-doped manganites would reveal the important role played by JT polarons in the hole-doped samples and may also indicate, on the other hand, an active role of other types of charge carriers, like lattice or magnetic polarons, associated with the electron-doped manganites in other studies.<sup>12,13</sup>

For low doping levels ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ ),  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$  (CYMO) and  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  (CSMO) compounds are typical electron-doped manganites. For this doping regime a competition between antiferromagnetic (AF) superexchange and ferromagnetic (FM) DE interactions has been revealed by dc-magnetization and electrical transport measurements as a function of temperature and magnetic field for the CYMO system.<sup>14-16</sup> Neutron diffraction studies<sup>17,18</sup> for CSMO ( $x=0.10$  and  $x=0.15$ ) showed that, besides the FM phase, a Pnma structure associated with a G-type AF is also

## Low temperature irreversibility induced by thermal cycles on two prototypical phase separated manganites

J. Sacanell<sup>a,\*</sup>, M. Quintero<sup>a</sup>, J. Curiale<sup>a</sup>, G. Garbarino<sup>b</sup>, C. Acha<sup>b</sup>, R.S. Freitas<sup>c</sup>,  
L. Ghivelder<sup>c</sup>, G. Polla<sup>a</sup>, G. Leyva<sup>a</sup>, P. Levy<sup>a</sup>, F. Parisi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, CAC, CNEA, Av. Gral Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup> Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, FCEN, UBA, Argentina

<sup>c</sup> Laboratorio de Baixas Temperaturas, Instituto de Física, UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil

### Abstract

We have studied the effect of irreversibility induced by repeated thermal cycles on the electric transport and magnetization of polycrystalline samples of  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ . An increase of the resistivity and a decrease of the magnetization at different temperature ranges after cycling is obtained in the temperature range between 300 and 30 K. Both compounds are known to exhibit intrinsic submicrometric coexistence of phases and undergo a sequence of phase transitions related to structural changes. Changes induced by thermal cycling can be partially inhibited by applying magnetic field and hydrostatic pressure. Our results suggest that the growth and coexistence of phases with different structures gives rise to microstructural tracks and strain accommodation, producing the observed irreversibility. Irrespective of the actual ground state of each compound, the effect of thermal cycling is towards an increase of the amount of the insulating phase in both compounds.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Manganites; Phase separation; Irreversibility

Manganese oxides with perovskite structure and mixed valent Mn exhibit interesting features related to their electric, magnetic and structural properties, the colossal magnetoresistance effect is probably the best known of them.

The discovery of phase separation (PS) in some manganites [1], i.e. the intrinsic coexistence of two or more phases with different magnetic and transport properties on a submicrometric scale, provides an interesting scenario to account for some unusual properties. As thoroughly documented in the recent literature [1,2], this mixture is formed by a ferromagnetic (FM) conductive phase (zones in which double exchange coupling between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  favours delocalization of carriers) and highly insulating charge ordered (CO) and even orbital ordered phases.

Among manganites exhibiting macroscopic PS,  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  [LPCMO(y)] with  $0.3 < y < 0.4$ , has its temperature of charge ordering ( $T_{\text{co}}$ ) higher than the FM ordering one ( $T_{\text{C}}$ ) while  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [LCMO] has  $T_{\text{C}}$

higher than  $T_{\text{co}}$ .

On cooling LPCMO (0.3), nucleation of FM droplets below  $T_{\text{C}} = 200$  K occur in a CO host previously developed ( $T_{\text{co}} = 230$  K). These clusters grow as the temperature is lowered, and an insulator–metal transition is obtained when the fraction of the FM phase reaches the percolation threshold [2–4].

On the other hand, when cooling LCMO, CO regions nucleate within a charge delocalized host. This compound shows PS in the whole temperature range below  $T_{\text{C}} \sim 220$  K. [5–9], with three well differentiated PS regimes [7].

In previous works we have observed magnetic memory effects in LPCMO (0.3) [10] and in B site doped LCMO [11] induced by external magnetic field  $H$ .

Recently, by measuring polycrystalline samples of  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ , (M: Cr, Co, Al and Ni) with  $x = 0.03$ , Mahendiran et al. have shown that the low temperature resistivity increases after performing repeated thermal cycles [12]. In  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , Li et al. have shown a training effect characterized by the reduction of the low temperature magnetization [13] and Hasanaian et al. have reported a similar effect by measuring ac susceptibility [14].

\* Corresponding author. Tel.: +54-11-4754-7121.

E-mail address: sacanell@cnea.gov.ar (J. Sacanell).

**Publicaciones en preparación:**

1) “Pressure effects in the triangular layered cobaltites  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ”

G. Garbarino, M. Monteverde, M. Núñez-Regueiro, C. Acha, R. J. Cava.

2) “Pressure effects and Luttinger liquid in multiwall carbon nanotubes”

M. Monteverde, G. Garbarino, M. Núñez-Regueiro, C. Acha, X. Jing, L. Lu, Z. W. Pan y S. S. Xie.

3) Current induced breakdown in the resistivity of  $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  ( $y \sim 0.4$ )

G. Garbarino, C. Acha, P. Levy, M. Quintero, T. Y. Koo y S. W. Cheong.

# Pressure effects in the triangular layered cobaltites $Na_xCoO_2$

G. Garbarino and M. Monteverde<sup>a</sup>

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 cedex 09,  
38042 Grenoble and

Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, Universidad de Buenos  
Aires, Ciudad Universitaria, PAB I, 1428 Buenos Aires, Argentina

M. Núñez-Regueiro

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 cedex 09,  
38042 Grenoble, France

C. Acha

Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, Universidad de Buenos  
Aires, Ciudad Universitaria, PAB I, 1428 Buenos Aires, Argentina

R. J. Cava et al.

We have measured transport properties as a function of temperature and pressure up to 30GPa in the  $Na_xCoO_2$  system. For the  $x = 0.5$  sample the transition temperature at 53K increases with pressure, while paradoxically the sample passes from an insulating to a metallic ground state. Compression on the  $x = 0.75$  sample transforms the sample from a metallic to an insulating state, with no detectable transition temperature. We discuss our results in terms of interactions between band structure effects and subjacent  $Na^+$  order.

---

<sup>a</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina) Doctoral Fellow

## **Luttinger Liquids and Coulomb Blockade in multiwall carbon nanotubes under pressure**

M. Monteverde<sup>1,2,a</sup>, M. Núñez-Regueiro<sup>1</sup>, G. Garbarino<sup>1,2</sup>, C. Acha<sup>2</sup>, X. Jing<sup>3</sup>, L. Lu<sup>3</sup>,  
Z.W. Pan<sup>3</sup>, S. S. Xie<sup>3</sup>, J. Souletie<sup>1,b</sup> and R. Egger<sup>4</sup>

1. Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 cedex 09, 38042 Grenoble, France

2. Laboratorio de Bajas Temperaturas, Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, PAB I, 1428 Buenos Aires, Argentina

3. Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics & Centre for the Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080, Popular Republic of China

4. Institut für Theoretische Physik, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstrasse 1, Gebäude 25.32, D-40225 Düsseldorf, Germany

We report that the conductance of macroscopic multiwall nanotube bundles under pressure is that of a network of bulk-bulk connected Luttinger Liquids (LL), showing, besides the expected power laws in temperature and voltage, the predicted theoretical dependence on their exponent. At temperatures characteristic of interband separation, it increases due to thermal population of the conducting sheets unoccupied bands. By comparison to measurements at ambient pressure on similar samples, that have described intrinsic Coulomb blockade (CB) behavior, we draw a pressure / temperature phase diagram for the transition between both regimes, thus settling seemingly contradictory CB and LL previous reported behaviors.

---

<sup>a</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Argentina) Doctoral Fellow

<sup>b</sup> Deceased