



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

*Propiedades eléctricas y magnéticas, separación de fases y
comportamiento dinámico en manganitas*

por *Lic. Joaquín G. Sacanell*

Directores de Tesis: Dr. Pablo Levy
Dr. Francisco Parisi

Lugar de Trabajo: Grupo de Materia Condensada.
Unidad de Actividad Física. Centro Atómico Constituyentes.
Comisión Nacional de Energía Atómica.

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Física

Abril de 2006

Resumen

En esta Tesis se presenta un estudio experimental de las propiedades eléctricas y magnéticas en óxidos de manganeso con valencia mixta también conocidos como manganitas. El trabajo se focaliza en el estudio de la coexistencia intrínseca de distintas fases que presentan algunas manganitas, estado conocido como separación de fases (SF). Este estado está típicamente formado por regiones ferromagnéticas (FM) metálicas y antiferromagnéticas (AFM) con orden de carga (CO) el cual es un tipo de aislante. Realizamos mediciones sobre muestras policristalinas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, y de los sistemas $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ las cuales constituyen manganitas prototípicas en la problemática de separación de fases.

Estudiamos la influencia del campo magnético en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ a través de mediciones de resistividad eléctrica (r) y magnetización (M), en función de la temperatura y el campo magnético. Realizamos un modelo para explicar el crecimiento de la fase FM inducido por la aplicación de campo magnético, principal responsable de la Magnetorresistencia de Bajo Campo (< 1 Tesla) que presentan las manganitas con SF. Realizamos experimentos en los cuales es posible inducir un crecimiento de las regiones FM y no FM en el rango en que hay SF y observamos que existe un efecto de memoria del campo magnético relacionado con ese crecimiento. El efecto observado está directamente relacionado con el comportamiento dinámico que presenta el estado de SF y con las características del compuesto que se utilice.

El carácter dinámico del estado de SF también fue estudiado en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ a través de la realización de repetidos ciclados térmicos de baja temperatura (30 – 300 K) y mediciones de las propiedades físicas en función del tiempo a temperatura fija. Ambos experimentos evidenciaron cambios asociados con una reducción de la fase FM. Presentamos un modelo para explicar el efecto de ciclados térmicos, según el cual el mismo se origina por un mecanismo a nivel de la interfase entre las regiones FM y CO. Las relajaciones lentas observadas sugieren que el sistema evoluciona a través de una distribución de barreras de energía que separan a los estados FM y CO de forma jerárquica.

Estudiamos el rol de la sustitución química en el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Vimos que la sustitución de La por Nd produce una desestabilización del estado FM

homogéneo correspondiente al compuesto con $y = 0$, induciendo SF para dopajes $y = 0.3 - 0.4$. Para dopajes mayores ($y = 0.5 - 0.625$) el estado de SF desaparece para dar lugar a un estado AFM – CO homogéneo. Esto está relacionado con que la introducción de iones de Nd, más pequeños que los de La, provoca distorsiones en los ángulos de unión Mn – O – Mn, las cuales favorecen al CO. En el rango de dopajes en que se observa la SF, obtuvimos evidencias de un comportamiento dinámico característico de este estado, previamente reportado en el compuesto $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.4$).

El comportamiento dinámico de las manganitas con SF es también el responsable de la particular histéresis térmica que presentan las propiedades físicas de algunos de estos compuestos. Realizamos mediciones de r vs. T para distintos valores de corriente aplicada en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.34$) que muestran una reducción de r al aumentar la corriente en el rango en que hay SF. Mostramos fuertes evidencias en favor de que esa reducción, que comunmente se atribuye a la ruptura del estado de CO, se debe a un arteificio que resulta de la combinación de un calentamiento de la muestra con la irreversibilidad de la dependencia de r vs. T .

En la última parte del trabajo, presentamos un modelo termodinámico del estado de SF teniendo en cuenta sus propiedades estáticas y dinámicas. A partir de mediciones de calor específico en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.4$, obtuvimos las energías libres de cada una de las fases que coexisten. El estado de SF se modeló bajo la hipótesis de que el desorden químico y estructural da origen a densidades de energía libre inhomogéneas uniformemente distribuidas en el volumen de la muestra para cada una de las fases. Los cálculos contemplan las características de un estado fuera del equilibrio típicas del estado de SF, para permitir la comparación de mediciones magnéticas con las predicciones del modelo. Finalmente, presentamos un diagrama de fases que incluye las propiedades estáticas y dinámicas del sistema, mostrando la existencia de regímenes bloqueados y no bloqueados característicos del estado de SF.

Palabras Clave: Manganitas, Magnetorresistencia colosal, Separación de Fases.

Abstract

In this thesis we present an experimental study of the electrical and magnetic properties of mixed valent manganese oxides, also known as manganites. Our work is focused on the analysis of the intrinsic coexistence of different phases presented by several manganites, a state called Phase Separation (PS). This state is usually formed by ferromagnetic (FM) metallic and antiferromagnetic (AFM) charge ordered (CO) insulating regions. We have performed our measurements on ceramic samples of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, and on samples of the $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ systems, all of which are prototypical compounds in the problem of PS.

We have studied the influence of the magnetic field on $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ through electrical resistivity (r) and magnetization (M) measurements, as a function of temperature and magnetic field. We have developed a model to explain the growth of the FM fraction that can be induced by magnetic field application, main ingredient of the low field (< 1 Tesla) magnetoresistance presented by phase separated manganites. We have performed different experiments in which we could induce the growth of the FM and non FM regions in the temperature range characterized by PS, and we have observed a memory effect of the applied magnetic field, associated with that growth. This memory effect is directly related with the dynamical behaviour of the phase separated state and with the characteristics of the compound under study.

The dynamical character of the phase separated state was also studied on $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ by repeatedly cycling the samples at low temperature (30 – 300 K) and through measurements of the physical properties as a function of time at fixed temperature. Both experiments have evidenced changes that can be associated with a reduction of the FM phase. We have developed a model to explain the thermal cycling effect according to which it has its origin in a mechanism that occurs at the FM/CO interface. The slow relaxations observed suggests that the system is evolving hierarchically through a distribution of energy barriers which separates the FM and CO states.

We have also studied the role played by chemical substitution on the $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ system. We have observed that the homogeneous FM state, characteristic of the $y = 0$ compound, is destabilized when replacing La ions by Nd ones, while PS is

induced for intermediate doping ($y = 0.3 - 0.4$). For higher doping ($y = 0.5 - 0.625$) the phase separated state disappears and an homogeneous AFM – CO develops. This is related with the fact that the introduction of smaller Nd ions, produces distortions on the Mn – O – Mn bond angles, which favour the CO state. In the doping range characterized by PS, we have obtained evidences of a dynamical behaviour typical of this state, previously reported on the $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.4$) compound.

The dynamical behaviour of manganites with PS is also responsible for the particular thermal hysteresis displayed on its physical properties. We have performed r vs. T measurements for different electrical current values on $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.34$) which show a reduction of r while increasing current in the PS range. We show strong evidence that points that this reduction, commonly attributed to melting of the CO state, is a consequence of an artifact which results from the combination of Joule heating and the irreversible r vs. T dependence.

In the last part of this work, we present a thermodynamic model of the PS state accounting for its static and dynamic properties. Through calorimetric measurements on $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.4$, the low temperature free energies of the coexisting phases are evaluated. The phase separated state is modeled by free energy densities uniformly spread over the sample volume. The calculations contemplate the out of equilibrium features of the coexisting phase regime, to allow a comparison between magnetic measurements and the predictions of the model. A phase diagram including the static and dynamic properties of the systems is constructed, showing the existence of blocked and unblocked regimes which are characteristics of the phase separated state in manganites.

Keywords: Manganites, Colossal Magnetoresistance, Phase Separation.

Indice

1. Introducción	1
Características generales de las manganitas	2
Efecto Jahn – Teller y Orden de carga	3
Primeros Trabajos – Estructura, Ferromagnetismo y Doble Intercambio	6
Magnetorresistencia – Visión Clásica	9
Separación de Fases – Magnetorresistencia de bajo campo	12
Actualidad	17
Breve descripción de los sistemas a estudiar	18
Lista de abreviaturas utilizadas	23
2. Parte experimental	27
Muestras	27
Medición de la resistividad - Técnica de cuatro terminales	27
Mediciones con campo magnético aplicado	33
Mediciones de magnetización	34
Mediciones bajo Presión	34
3. Efecto del campo magnético en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	35
Introducción	36
Parte experimental	37
Resultados y Análisis	38
Magnetorresistencia y crecimiento de la fase FM inducido por el campo magnético	38
Memoria magnetorresistiva	46
Conclusiones	57
4. Efecto de los ciclados térmicos y comportamiento dinámico en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	61
Introducción	62
Parte experimental	64
Resultados y Análisis	64
Efecto de los ciclados térmicos	64
Comportamiento dinámico	75
Conclusiones	79

5. Efecto del tamaño medio del ion del sitio A en $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$	85
Introducción y Antecedentes	86
Parte experimental	87
Resultados y Análisis	88
Conclusiones	99
6. Efecto del Campo Eléctrico en manganitas con Separación de Fases	105
Antecedentes	106
Parte experimental	109
Resultados y Análisis	111
Mediciones a 4 terminales	111
Importancia del Calentamiento por Efecto Joule	119
Mediciones a 2 terminales	122
Conclusiones	128
7. Modelo Termodinámico para la Separación de Fases	131
Introducción	132
Características del $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.4$)	135
Parte experimental	138
Cálculo de la Energía Libre	139
Resultados y Análisis	140
Entalpía	143
Propiedades de Equilibrio	145
Comportamiento dinámico	151
Entropía, Energía Libre de Gibbs y cálculo de la fracción FM	155
Discusión	162
Conclusiones	166
8. Conclusiones Generales	171
9. Publicaciones surgidas a partir de esta Tesis	177

Capítulo 1

Introducción

En esta Tesis realizaremos un estudio sobre una familia de materiales conocida como manganitas.

Las manganitas constituyen uno de los sistemas de electrones fuertemente correlacionados más estudiados de la actualidad. Las razones de este interés son, entre otras, el alto valor de magnetorresistencia que presentan, a la que se dio el nombre de magnetorresistencia colosal, y la riqueza de sus diagramas de fase los cuales exhiben una variedad de comportamientos inusuales relacionados con el spin, la carga, la estructura y el orden orbital. Además, existen numerosas evidencias que muestran que las manganitas son intrínsecamente inhomogéneas y que los estados de estos sistemas están dominados por la coexistencia de fases que compiten. Este último punto será el eje del presente trabajo.

Actualmente se cree que la coexistencia de fases, típicamente ferromagnética y antiferromagnética, es la causa de la alta magnetorresistencia de bajo campo magnético (< 1 Tesla) que presentan las manganitas.

El entendimiento de este complicado comportamiento en que el sistema se “auto organiza” para formar un estado inhomogéneo (al que se conoce como separación de fases) se ha convertido en uno de los temas dominantes de la actualidad. Se sabe que los cupratos y las manganitas presentan estas características y se especula con que la misma pueda ser una característica general de los óxidos de metales de transición y de otros sistemas de electrones fuertemente correlacionados¹. Dentro de esta complejidad, algunas de las propiedades de los compuestos se pueden ajustar cambiando una variedad

de parámetros internos como los tamaños iónicos y la composición química, o externos como los campos eléctrico y magnético, la irradiación con distintas fuentes (luz visible, rayos X), la presión hidrostática, etc. En las manganitas el balance entre las fases que compiten es generalmente delicado, por lo que pequeños cambios en esos parámetros pueden conducir a importantes cambios en sus propiedades.

En este capítulo presentaremos una reseña de las características generales de las manganitas, incluyendo detalles de los compuestos a estudiar en esta Tesis. El Capítulo 2 se dedicará a la descripción de la parte experimental del trabajo. En el Capítulo 3 se estudiarán efectos relacionados con la influencia del campo magnético en las propiedades físicas del compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. En el Capítulo 4 se mostrará un estudio del efecto de los ciclados térmicos y las relajaciones isotérmicas en las propiedades de transporte de los compuestos $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y=0.3$). En el Capítulo 5 se analizará el efecto que produce la variación del radio medio del ion en el sitio A de la perovskita sobre el estado de separación de fases en el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. En el Capítulo 6 se estudiará la influencia del campo eléctrico sobre la estabilidad del estado aislante que presentan las manganitas, conocido como orden de carga. Los resultados de los capítulos 3 a 6, se analizarán en términos de la influencia de cada uno de los factores presentados sobre el estado de separación de fases y la competencia entre las fases que coexisten. Finalmente en el Capítulo 7 se presentará un estudio de la separación de fases desde el punto de vista termodinámico aplicado al sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y=0.4$, en el que se obtendrá el estado de equilibrio y se explicará el comportamiento dinámico del compuesto en términos de las energías libres de las fases que coexisten, las cuales se calculan a partir de mediciones del calor específico.

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MANGANITAS

Los óxidos de manganeso, conocidos como manganitas, son uno de los sistemas de la materia condensada más intensamente estudiados de los últimos años. El estudio de sus propiedades, en particular la magnetorresistencia colosal, que consiste en una gran disminución de la resistividad eléctrica cerca de la temperatura de Curie (T_C), en

presencia de un campo magnético, resulta de gran interés por sus posibles aplicaciones. Los fenómenos tan peculiares que presentan estos compuestos están relacionados con la fuerte interrelación entre sus propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales, lo que también los convierte en un sistema sumamente interesante para estudiar desde el punto de vista básico.

La fórmula general de las manganitas es $A_{1-x}A'_xMnO_3$, donde A es un Lantánido y A' una tierra alcalina divalente (por ejemplo Ca, Ba, Sr). Numerosos factores influyen en las propiedades de estos compuestos, algunos de ellos son el dopaje (x), el radio medio del ion en el sitio A, $\langle r_A \rangle$ (dado por A y A') y la estequiometría del oxígeno.

Estos materiales presentan una estructura de tipo perovskita (ver figura 1.1).

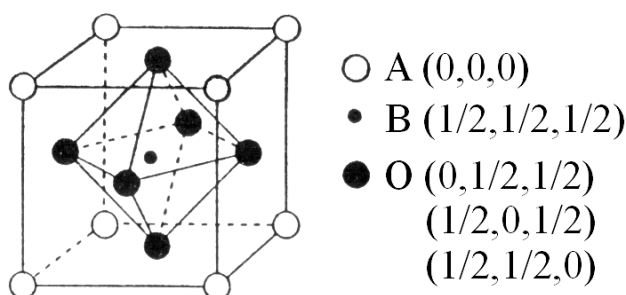


Figura 1.1: Estructura de la perovskita ideal. En el sitio A se ubican el lantánido y la tierra alcalina divalente, en el sitio B se ubica el Mn rodeado por un octaedro de oxígenos.

La sustitución parcial de A (con valencia 3+) por A' (con valencia 2+), produce que el Mn pueda tener valencia mixta (3+ y 4+). El Mn^{3+} posee un electrón de más respecto del Mn^{4+} , el transporte eléctrico está dado por el pasaje de este electrón de uno a otro ion de Mn.

EFFECTO JAHN – TELLER Y ORDEN DE CARGA

La presencia de iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} agrega otro ingrediente relacionado con la estructura electrónica. Los iones de manganeso están rodeados de un octaedro de átomos de oxígeno. El campo cristalino de esos átomos perturba las energías del ion libre (ver figura 1.2). Dado que el Mn se encuentra en un sitio de simetría octaédrica, los cinco orbitales d se separan en un grupo de tres orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) con sus lóbulos orientados entre los oxígenos vecinos, y un grupo de dos orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2)

dirigidos hacia los oxígenos vecinos. Los iones de manganeso tienen generalmente espín alto, el Mn^{2+} tiene una configuración muy estable $3d^5$ y una capa $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{2\uparrow}$ con espín $S = 5/2$ y una densidad electrónica esféricamente simétrica. El Mn^{3+} es $3d^4$, $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{\uparrow}$ con $S = 2$, mientras que el Mn^{4+} es $3d^3$, $t_{2g}^{3\uparrow}$ con $S = 3/2$.

Una distorsión del octaedro de oxígeno baja la simetría del cristal cúbico de una forma tal en que el “centro de gravedad” de los niveles t_{2g} y e_g no cambia. Una distorsión de este tipo no es energéticamente favorable para iones Mn^{2+} y el Mn^{4+} ya que tienen capa cerrada. En cambio, el Mn^{3+} puede bajar su energía en proporción a la distorsión, entonces habrá una tendencia de los iones d^4 a distorsionar su entorno octaédrico para así bajar su energía. Esto es lo que se conoce como efecto Jahn - Teller.

En la figura 1.2 se muestra un esquema de niveles para el Mn^{3+} en donde se diagrama progresivamente el desdoblamiento de niveles 3d en una simetría cúbica y tetragonal.

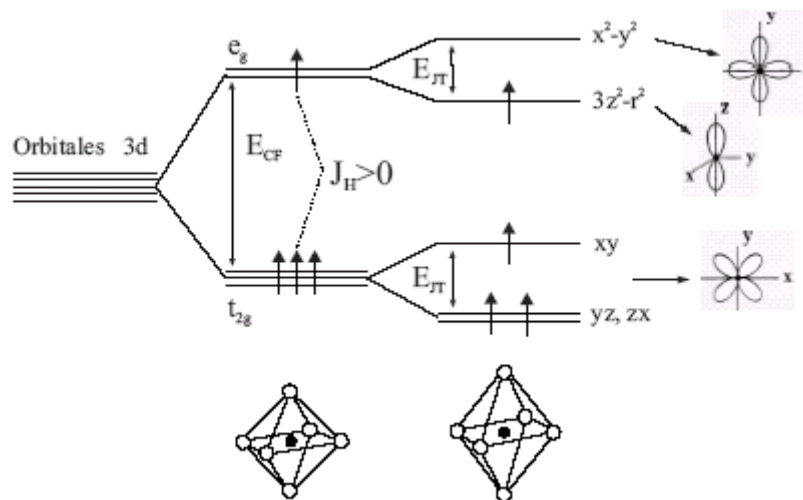


Figura 1.2: Representación esquemática del desdoblamiento de niveles “d” debido al campo cristalino (E_{CF}). J_H es el acople de Hund y E_{JT} la energía de desdoblamiento Jahn – Teller. Se muestra el desdoblamiento progresivo para el caso de simetría cúbica y tetragonal.

Los orbitales t_{2g} se solapan muy poco con los orbitales del oxígeno cercano o los iones de lantano, entonces estos electrones tienden a formar un carozo $t_{2g}^{3\uparrow}$ localizado. Los orbitales e_g se solapan directamente con los orbitales p del oxígeno y forman una

banda, los electrones de esa banda son electrones de conducción y mediadores del intercambio ferromagnético. En el caso de haber transporte eléctrico, estos electrones llevan consigo la distorsión.

La sustitución parcial de A por A' con la consecuente variación de $\langle r_A \rangle$ produce distorsiones que afectan el transporte eléctrico. Este efecto más las distorsiones producidas por el efecto Jahn – Teller, provocan que en manganitas exista un tipo particular de estado aislante conocido como orden de carga (CO), caracterizado por un arreglo periódico de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . El estado de CO aparece típicamente al disminuir $\langle r_A \rangle$. En la tabla 1.1 se muestran los radios iónicos de interés para este trabajo².

Ion	Radio iónico(Å)	Sitio
La^{3+}	1,216	A
Pr^{3+}	1,179	A
Nd^{3+}	1,163	A
Ca^{2+}	1,18	A
Mn^{3+}	0,645	B
Mn^{4+}	0,53	B
O^{2-}	1,4	O

Tabla 1.1: Radios iónicos de los elementos de interés para el presente trabajo, extraídos de la tabla de Shannon².

Dentro de las manganitas, el $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO(x)) presenta una gran variedad de fases originadas por la competencia entre los grados de libertad de spin, de carga, orbitales y estructurales. El diagrama de fases clásico, extraído de la referencia 3, se presenta en la figura 1.3.

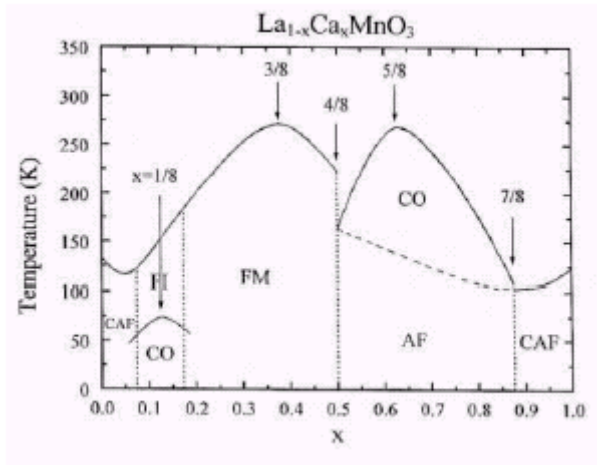


Figura 1.3: Diagrama de fases del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, realizado por Cheong y col.³

Para $0.15 < x < 0.5$, el sistema presenta un estado fundamental ferromagnético (FM) con conducción eléctrica de tipo metálica y para $x > 0.5$ el estado fundamental es antiferromagnético con orden de carga (AFM CO). En el diagrama también aparecen los estados de spin cantedo en donde el acople es antiferromagnético (CAF) pero los espines no quedan paralelos sino que forman un ángulo $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

El compuesto con $x=0.5$ ha sido objeto de estudio en numerosas investigaciones ya que representa la frontera entre dos estados fundamentales muy distintos lo que lo hace un buen candidato para estudiar la competencia entre los estados FM y AFM CO.

Según las primeras referencias, el compuesto pasa de un estado paramagnético aislante al FM en $T_C \approx 225$ K y luego al AFM CO en $T_{CO} \approx 150$ K. Sin embargo, se han encontrado numerosas evidencias experimentales que sugieren que el estado de baja temperatura del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ está caracterizado por la coexistencia de fases con distintas propiedades físicas.

A continuación presentaremos un resumen de los avances más importantes en el estudio de las manganitas.

PRIMEROS TRABAJOS – ESTRUCTURA, FERROMAGNETISMO Y DOBLE INTERCAMBIO

En 1950, Jonker y Van Santen⁴ realizaron un estudio experimental de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de distintas manganitas. En los

trabajos realizados obtuvieron una correlación empírica entre la conducción eléctrica y el ferromagnetismo. Los autores descubrieron que muestras de $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ y $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ cristalizaban en la estructura perovskita mostrada en la figura 1.1. El sitio A de la perovskita contiene los iones La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , etc., mientras que en el sitio B se ubican los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} que son de menor tamaño. Los iones de oxígeno se ubican en los sitios octaédricos, rodeando a los Mn. El resultado más significativo de los trabajos de estos autores es la aparición del ferromagnetismo, el cual fue atribuido en ese momento a una interacción de intercambio indirecta entre los iones de Mn. Asimismo, los autores observaron anomalías en la conductividad eléctrica alrededor de la temperatura de Curie.

En el año 1951 Zener, realizó dos trabajos⁵ en los cuales introdujo un modelo que aún hoy es la base de la explicación para la gran interrelación que existe entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas y otros compuestos magnéticos. El mecanismo postulado se conoce como doble intercambio y fue la base para el entendimiento de la polarización de espín y el efecto de magnetorresistencia en manganitas. Zener interpretó que el ferromagnetismo surge a partir de un mecanismo de acople indirecto entre las capas “d” incompletas de los iones de Mn a través de electrones de conducción.

La idea se puede entender como sigue: el Mn^{3+} ($3d^4$) posee un electrón de más que el Mn^{4+} ($3d^3$), la idea de Zener fue que si este electrón se encuentra en una unión del tipo $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$, el mismo puede acoplarse a los carozos de ambos iones ya que la configuración indicada y la opuesta $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$ serían en este caso degeneradas. Entonces el electrón está delocalizado y puede dar lugar al transporte eléctrico. El electrón del Mn^{3+} tiene su espín orientado paralelo al del carozo debido a la regla de Hund; Zener consideró que las reglas de intercambio intraatómicas de Hund eran fuertes y que los electrones no cambiaban su orientación de espín al pasar de un ion a otro, por lo tanto sólo podrían saltar si el acople entre los iones es ferromagnético.

Los espines de las capas “d” están entonces indirectamente acoplados a través de los electrones de conducción. El nombre de doble intercambio surge porque, dado que el transporte electrónico debe ocurrir a través de un ion de oxígeno, es necesaria la

transferencia simultánea de un electrón del Mn^{3+} al O^{2-} y de éste al Mn^{4+} . El mecanismo se esquematiza en la figura 1.4.

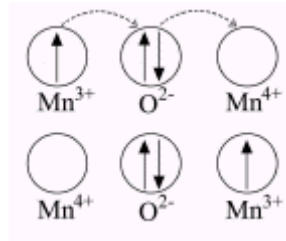


Figura 1.4: Representación esquemática del mecanismo de doble intercambio propuesto por Zener.

En 1955, Anderson y Hasegawa realizaron un trabajo en el que profundizan en la explicación de este mecanismo⁶. Los autores proponen que la amplitud de salto (*hopping*) efectiva de los electrones, depende del ángulo θ entre los espines de los carozos de los iones de Mn.

$$t_{ef} = t_0 \cos \frac{\theta}{2}, \quad (1.1)$$

siendo t_0 la amplitud para el caso en que los espines están alineados.

Estas ideas simples guiaron la investigación en manganitas en los primeros años; sin embargo, ahora es sabido que son necesarias teorías más elaboradas para entender los complicados diagramas de fases y el efecto de magnetorresistencia colosal.

Wollan y Koehler realizaron en 1955 un extenso trabajo experimental sobre muestras de $\text{LCMO}(x)$ en el cual estudiaron las distintas estructuras cristalinas y magnéticas en función del dopaje⁷. En particular observaron que para $x=0.5$, el compuesto se ordena antiferromagnéticamente con una estructura compleja a la que llamaron CE que resulta de la superposición de dos estructuras observadas en otros dopajes. Los datos obtenidos revelaron un diagrama de fases muy rico en el cual el antiferromagnetismo puede tomar distintas configuraciones e incluso reportan mediciones en las que se sugiere que hay mezclas de fases antiferromagnética y ferromagnética.

Goodenough formuló ese mismo año una teoría que predice las distintas estructuras magnéticas observadas por Wollan y Koehler y está de acuerdo con las

primeras mediciones realizadas por Jonker y Van Santen, particularmente, su teoría fue capaz de predecir la complicada fase CE observada experimentalmente⁸.

MAGNETORRESISTENCIA – VISIÓN CLÁSICA

Desde la aparición de sistemas de almacenamiento magnético de información, la investigación en materia condensada dio especial importancia al asunto tratando de obtener buenos materiales para usar como “almacenadores” y como lectores magnéticos. Es por eso que se estudia la magnetorresistencia (esto es, un cambio en la resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético) de distintos materiales.

La magnetorresistencia se define como:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \text{ donde } R(H) \text{ y } R(0) \text{ son las resistencias con campo magnético}$$

aplicado H y campo cero respectivamente.

La mayoría de los metales presentan una pequeña MR positiva que puede llegar al 2-3%, como en el caso de los sensores magnéticos de permalloy ($\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$) que se usan en discos rígidos de computadoras.

A finales de la década del '80, se descubrió que puede conseguirse una MR mucho mayor en estructuras artificiales, como es el caso de las superredes magnéticas de Fe/Cr, en las que pueden obtenerse valores de MR del orden del 30%. A este efecto se le dio el nombre de magnetorresistencia gigante⁹.

En la década del '90 se observó que en las manganitas se pueden obtener valores de magnetorresistencia negativa notablemente mayores que los observados hasta ese momento, lo que reanimó el interés por ellas. El efecto fue observado por Jin y col. en películas delgadas de $\text{LCMO}(0.33)$ ¹⁰ y por von Helmlolt y col.¹¹ en películas delgadas de manganitas dopadas con Ba. El efecto se observaba en compuestos ferromagnéticos, cerca de T_C y para campos magnéticos del orden de 5 Tesla. Estos compuestos presentan una transición metal aislante en T_C , por lo que el mecanismo de doble intercambio parecía suficiente para entender este efecto al que se dió el nombre de magnetorresistencia colosal (CMR).

A partir de ese momento se realizaron numerosos trabajos de investigación, aplicando una gran variedad de técnicas experimentales y herramientas teóricas conocidas a diversos compuestos de esta familia con el objetivo de explicar el efecto de CMR. En un principio se suponía que los efectos de la aplicación de un campo magnético eran esencialmente dos: a) cerca de T_C , reducir las fluctuaciones térmicas de los espines, b) por debajo de T_C orientar los distintos dominios ferromagnéticos.

La probabilidad de salto que tiene un electrón entre dos iones de Mn es proporcional al coseno del ángulo relativo que formen los espines de esos iones⁶. Cerca de T_C , las fluctuaciones térmicas de esos espines dificultan la conducción; la reducción de esas fluctuaciones por la aplicación de un campo magnético externo produce una disminución de la resistividad eléctrica, dando lugar a una magnetorresistencia distinta de cero cerca de T_C . Al bajar la temperatura, el efecto del campo es sólo el de orientar los dominios ferromagnéticos. Dado que se ha comprobado experimentalmente que en un monocristal el transporte eléctrico es indiferente a la orientación relativa de los dominios ferromagnéticos¹² su magnetorresistencia será chica en ese régimen de temperaturas.

Por su parte, si la muestra es un cerámico, en el interior de cada grano ocurrirá lo explicado anteriormente, mientras que el borde de grano actuará como una “barrera” para el paso de los electrones. En este caso sí habrá diferencia en la resistividad si las magnetizaciones de los granos cerámicos adyacentes están o no paralelas, porque la altura de la barrera puede depender de esa orientación relativa. Entonces es esperable que la MR de un policristal ferromagnético homogéneo sea distinta de cero a baja temperatura.

Los efectos antedichos también fueron observados por A. Gupta y col.¹³. H. Hwang y col. hicieron una comparación entre el comportamiento de films epitaxiales y policristales en donde se resalta el papel de los bordes de grano en la MR¹². Es de hacer notar que tanto los resultados experimentales^{12, 13} como estimaciones teóricas¹⁴ dan un valor de la MR “intergranular” a baja temperatura de alrededor del 25% para un campo magnético de 1 Tesla.

En la figura 1.5 mostramos la MR para muestras homogéneas ferromagnéticas epitaxiales y policristalinas de LCMO(0.33), extraída de la referencia 13. En la misma se evidencia el pico cerca de T_C y la magnetorresistencia distinta de cero para los policristales a baja temperatura.

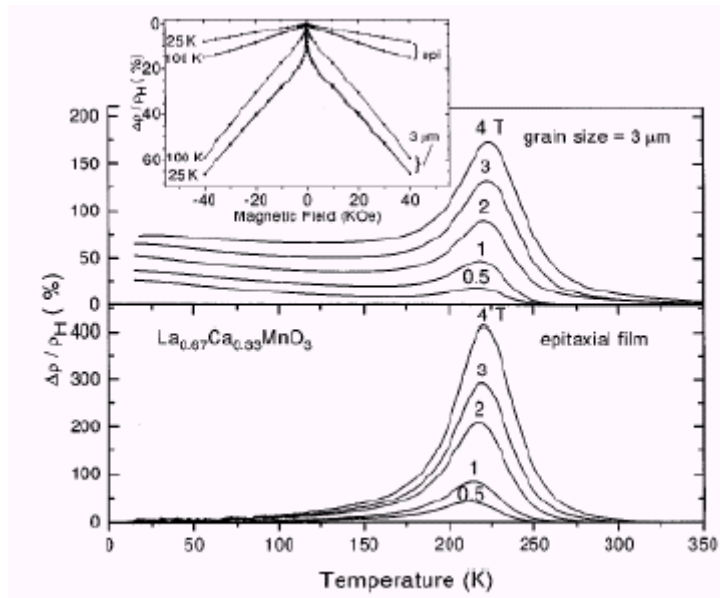


Figura 1.5: MR en función de la temperatura para muestras policristalinas y epitaxiales de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. Los datos corresponden a campos magnéticos de 0.5, 1, 2, 3 y 4 T. En el inset puede verse la MR en función de H para 25 K y 100 K para ambas muestras, es notorio que en el caso del film epitaxial a baja temperatura MR es pequeña. Tomado de la referencia 13.

Posteriormente al descubrimiento de la CMR, se observaron valores de MR comparables a los obtenidos en muestras FM pero en sistemas cuyo estado estaba caracterizado por un arreglo regular de átomos de Mn^{3+} y Mn^{4+} , lo que se conoce como orden de carga. El mismo puede estar o no acompañado del orden antiferromagnético. Por ejemplo, el sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $x > 0.5$, tiene una transición del estado paramagnético aislante al CO por debajo de 230 K y luego se ordena antiferromagnéticamente por debajo de 150 K (ver figura 1.3). En ese caso se propuso que este cambio en la resistividad eléctrica se debe a que el estado de CO puede ser transformado en FM por un campo magnético del orden de los 10 T dando lugar a una alta MR¹⁵. Por comparación con la magnitud del efecto observado a principios de la

década del 90 en este caso también se suele hablar de CMR aunque haya otro mecanismo involucrado.

SEPARACIÓN DE FASES – MAGNETORRESISTENCIA DE BAJO CAMPO

El mecanismo de doble intercambio parecía suficiente para explicar el efecto de CMR, sin embargo en el año 1995, Millis, Littlewood y Shraiman mostraron que no resultaba suficiente para explicar las propiedades de transporte eléctrico en manganitas de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ¹⁶. Los autores proponen la inclusión de la interacción electrón – fonón que surge por el desdoblamiento de los niveles d del Mn^{3+} originado por el efecto Jahn – Teller. Estas ideas dieron lugar al “polarón magnético”, una entidad que corresponde a una deformación que rodea al electrón de conducción y que ha sido usado para describir las propiedades de transporte eléctrico de alta temperatura en las manganitas. Este y otros trabajos pusieron en evidencia que en las manganitas la estructura influye fuertemente en las propiedades de transporte eléctrico. El polarón magnético fue la primera sugerencia de que el estado de las manganitas debía estar caracterizado por algún tipo de inhomogeneidad.

Más recientemente, en algunas manganitas se observaron valores de MR mucho mayores que los observados en sistemas FM homogéneos¹⁷. Esto se observaba en general en rangos de temperatura lejanos a T_C , por lo que la imagen tradicional descrita en la sección anterior no era suficiente para dar cuenta de esos resultados.

A finales de la década de 1990, numerosas evidencias experimentales sugerían que el estado fundamental de algunas manganitas estaba caracterizado por la existencia de inhomogeneidades intrínsecas (para una extensa revisión ver referencias 18 y 19).

Uehara y col.¹⁷ realizaron un trabajo en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ en el cual comprobaron que el estado fundamental del compuesto está caracterizado por la coexistencia submicrométrica de fases FM y CO como se esquematiza en la figura 1.6, extraída de esa referencia. A ese estado se le dió el nombre de separación de fases (SF).

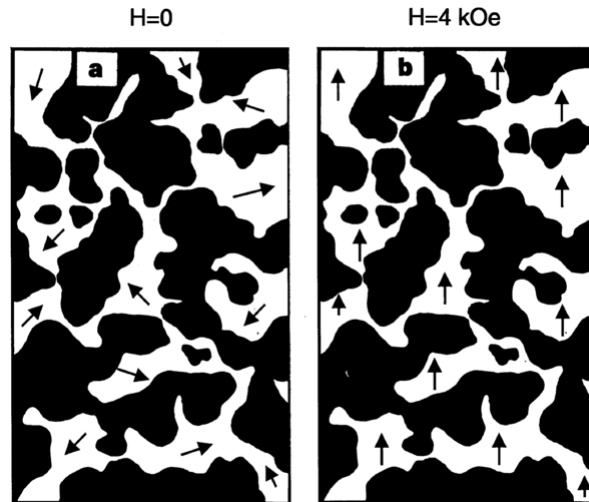


Figura 1.6: Esquema de la coexistencia de los dominios CO (zona oscura) y FM (zona clara). En la ref. 17 se aclara que el tamaño típico de los dominios es $\approx 0.5 \mu\text{m}$. (a) Para campo nulo, las magnetizaciones de los dominios FM están orientadas al azar, (b) pero un campo de 0.4 Tesla puede alinearlos.

En ese trabajo, los autores observan un gran efecto de MR con campos relativamente pequeños si los comparamos con los típicamente utilizados en muestras FM y con los necesarios para romper el CO. Esto los llevó a interpretar los altos valores de MR obtenidos como provenientes de un efecto diferencial que tiene la alineación de los dominios ferromagnéticos en muestras donde la conducción se produce a través de caminos percolativos. En la figura 1.7 (extraída de la ref. 17) mostramos la magnetorresistencia para un campo de 0.4 T en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con distinto dopaje. Notemos que el cálculo realizado por los autores es usando la definición alternativa de MR:

$$MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)}$$

Los valores de magnetorresistencia de baja temperatura son mayores a los característicos para muestras homogéneas, por lo que también se suele hablar de ella como CMR. Además se observa un efecto de la aplicación del campo magnético no sólo cerca de T_C , sino en un rango más amplio de temperaturas, como se ve por ejemplo para la muestra con $y=0.3$.

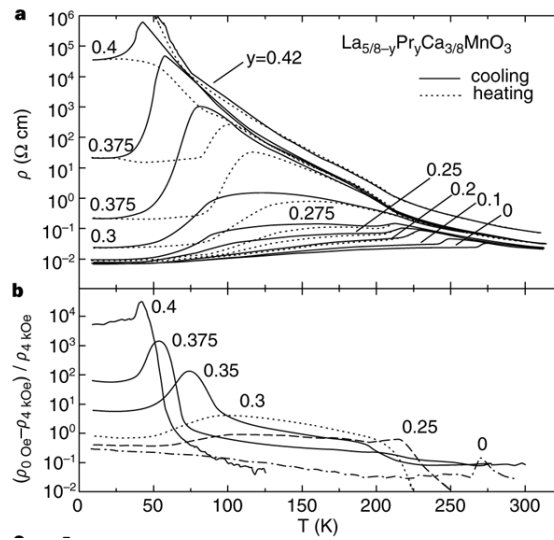


Figura 1.7: (a) Resistividad y (b) magnetorresistencia del $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ en función de la temperatura, tomada de la ref. 17. El campo utilizado fue de 0.4 T, el cual es suficiente para orientar los dominios FM pero no afecta a la fase CO.

Comparando las mediciones de resistividad y magnetorresistencia, los autores concluyeron que las transiciones metal – aislante son transiciones de tipo percolativo y que la MR de baja temperatura está caracterizada por la influencia del campo magnético en la estabilidad de las distintas fases^{17, 20}.

Mediante técnicas microscópicas como TEM¹⁷ o STM²¹, se ha logrado observar la presencia de inhomogeneidades de carga y estructurales relacionadas con la coexistencia de fases metálica y aislante en tamaños que van desde los pocos nm a los μm . Los estudios teóricos^{18, 22, 23} han mostrado la factibilidad de la existencia de un estado de separación de fases de tipo electrónica en manganitas. La gran interrelación entre el ferromagnetismo y la conducción de tipo metálica hace que la coexistencia sea entre estados FM metálico y AFM aislante, que puede o no estar relacionado con el CO.

La SF es ahora un hecho aceptado, ya que ha sido observada en manganitas por numerosos autores utilizando las más diversas técnicas experimentales. Entre las técnicas utilizadas para su observación se encuentran: transporte eléctrico y magnetización^{17, 24, 25, 26}, resonancia magnética nuclear (RMN)²⁷ y difracción de neutrones²⁸. A través de mediciones de relajación temporal²⁹ se determinó que la

diferencia de energías entre los estados FM y AFM CO es pequeña, lo que explicaría la tendencia de estos compuestos hacia la separación de fases. Además de las mencionadas hay muchas otras evidencias de separación de fases dadas por distintos experimentos^{30, 31, 32, 33, 34}.

CONSECUENCIAS DE LA SEPARACIÓN DE FASES – METAESTABILIDAD Y COMPORTAMIENTO DINÁMICO

Actualmente se cree que la separación de fases es una característica intrínseca de algunas manganitas, y que puede ser controlada mediante factores externos como el dopaje, el tamaño de grano cerámico de las muestras y la estequiometría del oxígeno, entre otros factores.

Aunque no existe aún una teoría completa que pueda predecir la SF, hay un acuerdo general en que la responsable de su existencia es la inclusión de desorden químico o estructural. En $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ se ha observado SF inducida por desorden en el sitio A de la perovskita¹⁷; en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ³⁵, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ³⁶ y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ³⁷ se la ha observado inducida por desorden en el sitio del Mn (B) y en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se la ha observado y relacionado con el desorden inducido por la presencia de superficies (bordes de grano) en muestras cerámicas con tamaño de grano submicrométrico³⁸.

También se cree que la SF es el ingrediente principal para explicar la MR de bajo campo (~ 1 T) a bajas temperaturas²⁰.

La coexistencia de fases con distintas propiedades eléctricas y magnéticas (FM metálica y AFM CO), implica la existencia de frustración de interacciones lo cual, a semejanza de lo que ocurre en vidrios de espín, puede resultar en algún tipo de comportamiento dinámico³⁹. Por otro lado, dado que la estructura de las fases en coexistencia es levemente distinta⁴⁰, la misma competencia entre clústeres de una y otra fase puede producir comportamientos de tipo vítreo. H. Aliaga y col. han sugerido que el desorden es el parámetro clave para la formación de este tipo de estado⁴¹. En manganitas, este desorden puede provenir de la sustitución química o de las

deformaciones que se generan por la coexistencia de fases FM y CO con estructuras levemente distintas.

El comportamiento dinámico ha sido observado experimentalmente en muchas manganitas. En compuestos con separación de fases se observó la dependencia temporal de la resistividad y la magnetización en mediciones isotérmicas^{29, 42, 43} como así también la dependencia de las propiedades físicas de baja temperatura con la velocidad de enfriamiento con que se atraviesan las transiciones de fase⁴⁴. Se han reportado también efectos como envejecimiento y rejuvenecimiento típicos de los vidrios de espín⁴⁵. En la mayoría de estos trabajos se sugiere que el comportamiento es el resultado de la relajación entre los estados FM y CO a través de barreras de energía que los separan, como se esquematiza en la figura 1.8. El ejemplo muestra un caso en que el estado fundamental de la manganita es el AFM, aunque debido a la existencia de la barrera que separa a ambos estados, el sistema puede tener alguna fracción de volumen en el estado FM dependiendo de la historia magnética y térmica. Para pasar de un estado a otro, el sistema deberá relajar a través de la barrera de energía. También se esquematiza cómo puede estabilizarse el estado FM mediante la aplicación de un campo magnético externo cuya magnitud dependerá del compuesto en estudio.

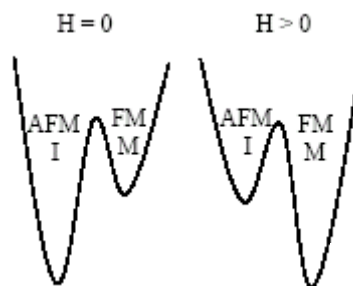


Figura 1.8: Dependencia esquemática de las energías libres con y sin campo magnético aplicado. Los dos mínimos locales corresponden al estado ferromagnético y antiferromagnético.

La imagen de la figura 1.8 es bastante ilustrativa. Sin embargo, al intentar ajustar la dependencia temporal de alguna propiedad física, resulta que las relajaciones observadas no son tan simples como las que surgen de ese diagrama de energías. Algunos autores proponen que esto es así porque las relajaciones ocurren a través de

una distribución de barreras de energía con una distribución de tiempos de relajación^{29, 43} en lugar de una única barrera, lo que conduce a relajaciones logarítmicas como las que se obtienen experimentalmente.

Los particulares comportamientos dinámicos reportados suelen atribuirse a la interacción entre los clústeres FM y CO que coexisten^{46, 47, 48} aunque también se ha sugerido que la causa puede ser la competencia entre las interacciones FM y AFM⁴³. En cualquier caso, no existe aún una teoría unificada que explique la gran variedad de comportamientos dinámicos que presenta el estado de separación de fases, así como su misma existencia.

ACTUALIDAD

Actualmente se realiza una gran cantidad de trabajos en los cuales se intenta dar una explicación del estado de separación de fases. En ese sentido, aún no está claro cuáles son las dimensiones características de las fases que coexisten; según algunos autores esta coexistencia se da en tamaños del orden de los nm y según otros puede llegar a los μm . La influencia de diversos factores externos como el desorden químico o estructural sobre la separación de fases es un tema que aún sigue siendo objeto de estudio.

Otra característica que aún no ha sido clarificada es la estabilidad de las fases que coexisten, evidenciada por el particular comportamiento dinámico que presentan las manganitas con SF.

Por otro lado, aunque ya hay una imagen cualitativa, no ha aparecido una teoría que permita realizar predicciones sobre la magnetorresistencia de bajo campo.

Más recientemente, en la investigación en manganitas han surgido nuevas características sobre las cuales queda mucho por entender. Por ejemplo, su posible aplicación como fuente de corriente polarizada en spin⁴⁹, se ha observado la existencia de una fase FM con orden de carga que no podría ser explicada en el sencillo marco del doble intercambio⁵⁰ y se ha observado que algunas manganitas poseen un gran efecto magnetocalórico⁵¹, por lo que podrían utilizarse en sistemas de refrigeración controlados por campo magnético.

En general hay muchas cuestiones abiertas en el estudio de las manganitas (para una revisión sobre “Qué sabemos y qué no sabemos sobre manganitas” ver [Dagotto, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0302550>]) y todas ellas merecen atención. Muchas de ellas pueden dar lugar a nuevas preguntas en otros sistemas en donde se sabe que las inhomogeneidades juegan un rol importante, como por ejemplo los superconductores de alta temperatura crítica. Más allá de eso, la investigación en cuanto a la existencia y estabilidad de la separación de fases es un capítulo que está aun lejos de ser cerrado.

El objetivo de esta Tesis es profundizar en el entendimiento del estado de separación de fases en manganitas, focalizando en la influencia que tienen ciertos factores (campo magnético, ciclos térmicos, campo eléctrico, $\langle r_A \rangle$) en la estabilidad y coexistencia de las fases. Asimismo, se propone un modelo para explicar este estado basado en consideraciones termodinámicas, incluyendo las características de estado “fuera del equilibrio” que presentan las manganitas con SF.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS A ESTUDIAR

La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃

El compuesto La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ atraviesa dos transiciones de fase al enfriar, una de segundo orden, del estado paramagnético aislante a un estado mayormente FM en $T_C \approx 225$ K y luego una de primer orden al AFM CO en $T_{CO} \approx 150$ K. El diagrama de fases de la figura 1.3 resume el conocimiento que había sobre este compuesto hasta fines de la década de 1990. Actualmente se sabe que el estado de baja temperatura es de separación de fases y que ésta puede ser controlada por diversos factores, como el tamaño de grano cerámico³⁸ o la sustitución parcial de Mn por Fe³⁷ entre otros.

Para $x < 0.5$ el sistema es FM y para $x > 0.5$ el sistema es AFM CO (ver figura 1.3). Esta característica convierte al compuesto en un sistema ideal para estudiar la competencia entre el ferromagnetismo y el orden de carga la cual, como se ha establecido recientemente, es la responsable de la magnetorresistencia de bajo campo en este sistema²⁰.

Un diagrama de fases más actualizado que el indicado en la figura 1.3, debe mostrar que para $x=0.5$ hay coexistencia de fases paramagnética aislante con clústeres FM por debajo de ~ 260 K. En el rango $T_{CO} = 150$ K $< T < T_C = 225$ K se forma la fase FM que coexiste con regiones no FM y aislantes. Por debajo de T_{CO} aparece la fase CO que se ordena antiferromagnéticamente y entonces la coexistencia es entre fases FM y AFM CO. En el capítulo 11 de la referencia 19, puede encontrarse una descripción de las diversas técnicas experimentales y los resultados por los cuales se ha verificado la coexistencia de fases en el sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Algunas de estas técnicas son difracción de neutrones, expansión térmica, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de efecto tunel y resonancia magnética nuclear.

Se ha observado que la SF de este compuesto puede controlarse en muestras policristalinas, mediante tratamientos térmicos que modifican el tamaño de grano cerámico³⁸. Se ha visto que el estado de CO se ve favorecido al aumentar el tamaño de grano cerámico. En la figura 1.9 se presentan la resistividad (ρ) y la magnetización (M) en función de la temperatura para muestras con distintos tamaños de grano cerámico, extraída de la referencia 38.

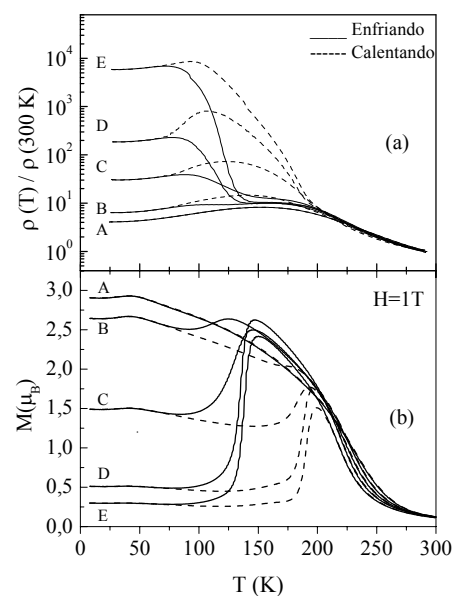


Figura 1.9: (a) resistividad y (b) magnetización con un campo aplicado de 1 Tesla en función de la temperatura. De A a E el tamaño de grano es creciente entre 180 y 1300 nm. El estado de AFM y CO se ven favorecidos al aumentar el tamaño de grano.

Todas las muestras presentan un incremento de la magnetización en $T_C \approx 225$ K y una histéresis entre 125 y 200 K que indica la transición de primer orden en T_{CO} .

El tamaño de grano cerámico de la secuencia de muestras de A a E es creciente de 180 a 1300 nm. Vemos que las muestras se van haciendo más antiferromagnéticas y aislantes al incrementar el tamaño de grano. Sin embargo, todas las muestras presentan una transición del estado aislante de alta temperatura (en el cual $\partial\rho/\partial T < 0$) a un estado metálico ($\partial\rho/\partial T > 0$) a baja temperatura, en el rango en que se ve favorecido el estado AFM. Esto indica que las propiedades físicas no sólo dependen de la cantidad relativa de fases que coexisten sino también de su distribución espacial. Se ha mostrado que la transición metal aislante es un indicador de que la fase FM metálica forma caminos percolativos dentro de las muestras³⁸.

La dependencia de r y M muestra la gran correlación que existe entre las propiedades eléctricas y magnéticas del compuesto.

Se ha observado también que la coexistencia de fases en el compuesto está caracterizada por el comportamiento dinámico comentado en la sección anterior^{29, 42, 43, 44}. Esta fue una de las primeras manganitas que mostraron este tipo de comportamiento que actualmente se cree que constituye un nuevo tipo de “vidrio magnético”⁵².

Recientemente el compuesto volvió a ser el centro de atención cuando se obtuvieron evidencias por medio de técnicas de microscopía de electrones de la existencia de una fase FM CO, para la cual no hay una explicación dentro de los mecanismos tradicionales⁵⁰.

La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO₃

En la figura 1.10, se muestra la magnetización de la serie $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$. El $La_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$ es paramagnético y aislante a alta temperatura y tiene una transición al estado FM metálico en $T_C \approx 270$ K. La temperatura de Curie de este compuesto es la más alta de toda la serie $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ lo que indica que en este dopaje el estado FM metálico se ve favorecido. Se sabe que las distorsiones que ocurren al variar el radio medio del ión del sitio A favorecen el CO y el orden AFM, por lo que una forma de inducir la coexistencia de fases en este compuesto es sustituir parcialmente el La por un

ión levemente menor. Uehara y col.¹⁷ comprobaron que la sustitución de La por Pr induce SF como se muestra en la figura 1.7. La disminución de $\langle r_A \rangle$ desestabiliza al estado FM y origina al estado de SF para dopajes en el rango $0.3 \leq y \leq 0.4$. La presencia de este estado fue confirmada por mediciones de resonancia magnética nuclear^{53, 54}, propiedades ópticas⁵⁵ y scattering de neutrones⁵⁶ entre otras. La correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema se muestra en la figura 1.10 extraída de la referencia⁵⁷.

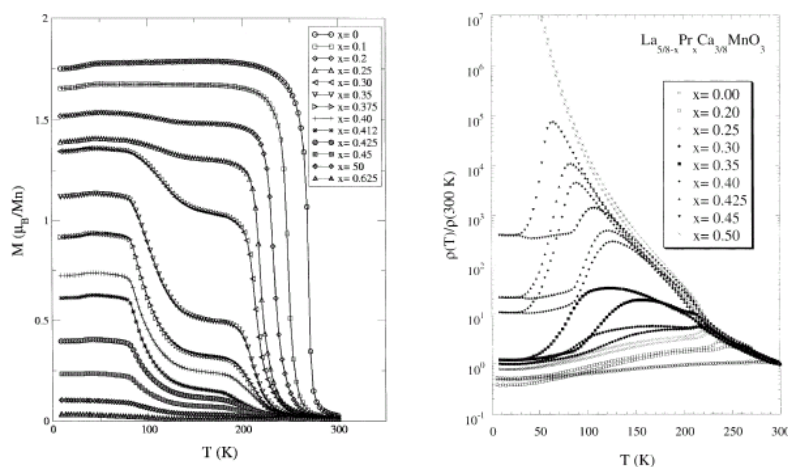


Figura 1.10: Magnetización ($H=0.1$ T) y resistividad en función de la temperatura para el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Extraída de la referencia 57.

Vemos claramente la tendencia desde el estado FM de baja resistencia ($y=0$) hacia el estado de baja magnetización y alta resistencia eléctrica ($y=0.5-0.625$). Las muestras con $y=0.25$ a 0.45 presentan dos “escalones” en la magnetización, relacionados con el orden ferromagnético de distintas regiones²⁴. En la figura 1.11 (tomada de la referencia 58) se presenta la evolución de la magnetización medida en modo *zero field cooling** del sistema en función del dopaje con Pr, bajo la aplicación de un campo de 1 Tesla.

Para bajos dopajes ($y=0.1$ y 0.2) el comportamiento es similar al del compuesto sin dopaje, con un estado FM homogéneo a bajas temperaturas. Al aumentar la concentración de Pr la transición FM se corre a temperaturas más bajas.

* El proceso de medición consiste en enfriar la muestra en ausencia de campo magnético, aplicarlo a baja temperatura y realizar la medición al calentar bajo la aplicación del campo.

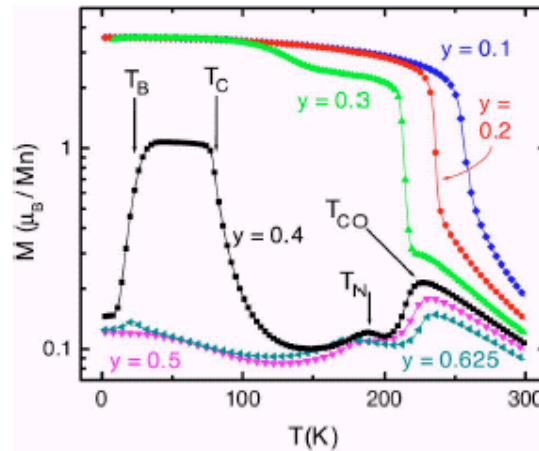


Figura 1.11: Dependencia en temperatura de la magnetización *zero field cooling* de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ bajo la aplicación de $H=1\text{T}$. Se indican las temperaturas de transición de CO (T_{CO}), la transición AFM (T_{N}), la transición FM (T_{C}) y la temperatura de bloqueo (T_{B}).

La muestra con $y=0.3$ también es FM homogénea a baja temperatura, pero la magnetización decrece dos veces al calentar la muestra. Este compuesto presenta SF a temperaturas intermedias⁵⁹. Para dopajes altos ($y=0.5$ y 0.625) la magnetización muestra un pico en $T_{\text{CO}} \sim 230$ K que indica la transición del CO⁶⁰ y otro en $T_{\text{N}} \sim 180$ K al producirse la transición AFM⁶¹. Ambas muestras poseen una fracción FM despreciable a baja temperatura a juzgar por la baja magnetización en ese rango. La muestra con $y=0.4$ presenta, además de las transiciones mencionadas para $y=0.5$ y 0.625 correspondientes al CO y a la transición AFM, un incremento de la magnetización en T_{B} y una reducción de la misma en T_{C} , ambas indicadas en la figura. Mediante mediciones de M vs. H se ha estimado que la fracción FM de baja temperatura es del orden del 5%⁵⁸. La fracción FM se incrementa notablemente al calentar por encima de $T_{\text{B}} \sim 23$ K. Lo que ocurre, tiene que ver con que a baja temperatura el sistema se encuentra en un estado en que la fracción relativa de las fases en coexistencia se encuentra congelada. La temperatura T_{B} está relacionada con el desbloqueo de ese estado congelado al calentar la muestra^{58, 62}. Al calentar por encima de $T_{\text{C}} \sim 80$ K el estado FM se vuelve inestable y aparece el orden AFM.

En el compuesto con $y=0.3$ se ha observado que la cantidad de fases en coexistencia puede modificarse mediante la aplicación de campos magnéticos en los

rangos en los que el compuesto presenta SF⁵⁹. Este efecto persiste en el tiempo y afecta las propiedades eléctricas, por lo que puede utilizarse como una memoria analógica de los campos aplicados sobre una muestra.

En los compuestos que presentan SF ($\gamma=0.3$ y 0.4), se han observado relajaciones de distinto tipo que pueden ser afectadas tanto por la historia térmica⁵⁸ como por la historia magnética^{58, 59} de las muestras.

LISTA DE ABREVIATURAS UTILIZADAS

Resistividad eléctrica: r

Magnetización: M

Campo magnético: H

Magnetorresistencia: MR

Temperatura de Curie: T_C

Temperatura de orden de carga: T_{CO}

Magnetorresistencia colosal: CMR

Ferromagnético: FM

Antiferromagnético: AFM

Paramagnético: PM

Orden de carga: CO

Separación de fases: SF

Field cooling / Zero field cooling: FC / ZFC

¹ E. Dagotto, Science 309, 257 (2005).

² R. D. Shannon, Acta Cryst. (1976) A32, 751-767.

³ S-W. Cheong, H. Y. Hwang, Ferromagnetism vs Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites, in Colossal Magnetoresistance Oxides, edited by Y. Tokura (Gordon & Breach, Monographs in Condensed Matter Science, London, 1999).

⁴ G. Jonker, J. van Santen, Physica, 16, 337 (1950); J. van Santen, G. Jonker, Physica, 16, 599 (1950).

⁵ C. Zener, Phys. Rev., 81, 440 (1951); C. Zener, Phys. Rev., 82, 403 (1951).

-
- ⁶ Anderson, Hasegawa, Phys. Rev., 100, 675 (1955).
- ⁷ E.O. Wollan y W.C. Koehler, Phys. Rev., 100, 545 (1955).
- ⁸ J.B. Goodenough, Phys. Rev., 100, 564 (1955).
- ⁹ M. N. Baibich y col., Phys. Rev. Lett. 61, 2472-2475 (1988).
- ¹⁰ S. Jin y col., Science, 264, 413 (1994).
- ¹¹ R. von Helmolt y col., Phys. Rev. Lett 71, 2331 (1993).
- ¹² H. Hwang y col., Phys. Rev. Lett., 77, 2041 (1996).
- ¹³ A. Gupta y col., Phys. Rev. B, 54, R15629 (1996) .
- ¹⁴ S. Lee y col., Phys. Rev. Lett. 82, 4508 (1999).
- ¹⁵ G.Q. Gong y col., J. Appl. Phys 79,4538 (1996); G. Xiao y col., J. Appl. Phys 81,5324 (1997); C.N.R. Rao y col., J. Phys.: Condens. Matter 12, R83 (2000).
- ¹⁶ A. J. Millis, P. B. Littlewood y B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. 74, 5144 (1995).
- ¹⁷ M. Uehara y col., Nature 399, 560 (1999).
- ¹⁸ E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, Phys. Rep. 344,1 (2001).
- ¹⁹ E. Dagotto, *The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer – Verlag, New York (2003).
- ²⁰ F. Parisi y col., Phys. Rev. B 63 144419 (2001).
- ²¹ Ch. Renner y col., Nature 416, 518 (2002).
- ²² A. Moreo, S. Yunoki y E. Dagotto, Science 283, 2034 (1999).
- ²³ S. Yunoki y col., Phys. Rev. Lett. 80, 845 (1998).
- ²⁴ Kim y col., Phys. Rev. Lett., 84, 2961 (2000).
- ²⁵ S. Patil y col., Phys. Rev. B, 62, 9548 (2000).
- ²⁶ I. Voloshin y col., JETP Lett., 71, 106 - 110 (2000).
- ²⁷ F. Damay y col., J. Appl. Phys. 82, 6181 (1997); G. Allodi y col., Phys. Rev. Lett. 81, 4736 (1998); G. Papavassiliou y col., Phys. Rev. B 55, 15000 (1997); J. Dho, I. Kim, S. Lee, Phys. Rev. B, 60, 14545 (1999).
- ²⁸ Q. Huang y col., Phys. Rev. B, 61, 8895 (2000).
- ²⁹ V. Smolyaninova y col., <http://arXiv.org/abs/cond-mat/9907087>
- ³⁰ P. Schiffer y col., Phys. Rev. Lett. 75, 3336 (1995).

-
- ³¹ M. Fäth y col., *Science* 285 n° 5433, 1540 (1999).
- ³² P.G. Radaelli y col., *Phys. Rev. Lett.* 75, 4488 (1995).
- ³³ C.H. Chen, S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4042 (1996).
- ³⁴ M. Roy y col., *Phys. Rev. B* 58, 5185 (1998).
- ³⁵ T. Kimura y col., *Phys. Rev. Lett.* 83, 3940 (1999).
- ³⁶ R. Mahendiran y col., *Solid State Comm.* 114, 429 (2000).
- ³⁷ P. Levy y col., *J. Magn. and Magn. Mat.* 258, 293 (2003).
- ³⁸ P. Levy y col., *Phys. Rev. B* 62, 6437 (2000).
- ³⁹ J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London, 1993.
- ⁴⁰ Q. Huang y col., *Phys. Rev. B*, 61, 8895 (2000).
- ⁴¹ H. Aliaga y col., *Phys. Rev. B* 68, 104405 (2003).
- ⁴² M. Roy, J. F. Mitchel y P. Schiffer, *J. Appl. Phys* 87, 5831 (2000).
- ⁴³ J. Lopez y col., *Phys. Rev. B* 63, 224422 (2001).
- ⁴⁴ M. Uehara y S-W. Cheong, *Europhys. Lett.* 52, 674 (2000).
- ⁴⁵ P. Levy y col., *Phys. Rev. Lett.* 89, 137001 (2002).
- ⁴⁶ R. S. Freitas y col., *Phys. Rev. B* 64, 144404 (2001).
- ⁴⁷ I. G. Deac, J. F. Mitchel y P. Schiffer, *Phys. Rev. B* 63, 172408 (2001).
- ⁴⁸ F. Rivadulla, M. A. López-Quintela y J. Rivas, *Phys. Lett.* 93, 167206 (2004).
- ⁴⁹ S. A. Wolf y col., *Science* 294, 1488 (2001).
- ⁵⁰ J. C. Loudon, N. D. Mathur y P. A. Midgley, *Nature* 420, 797 (2002).
- ⁵¹ P. Sande y col., *Appl. Phys. Lett.* 79, 2040 (2001).
- ⁵² I. G. Deac y col., *Phys. Rev. B* 65, 174426 (2002).
- ⁵³ A. Yakubovskii y col., *Phys. Rev. B* 62, 5337 (2000).
- ⁵⁴ A. Gerashenko y col., *Phys. Rev. B* 67, 184410 (2003).
- ⁵⁵ H. J. Lee y col., *Phys. Rev. B* 65, 115118 (2002).
- ⁵⁶ S. Mercone y col., *Phys. Rev. B* 68, 094422 (2003).
- ⁵⁷ J. Collado y col., *Chem. Mater.* 15, 167 (2003).
- ⁵⁸ L. Ghivelder y F. Parisi, *Phys. Rev. B* 71, 184425 (2005).

-
- ⁵⁹ P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **65**, 140401(R) (2002).
- ⁶⁰ H. Yoshizawa y col., *Phys. Rev. B* **52**, R13145 (1995); Y. Tomioka, y col., *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1999).
- ⁶¹ Z. Jirák y col., *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- ⁶² L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, M. A. Continentino, H. Martinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva, P. Levy y F. Parisi, *Phys. Rev. B* **69**, 214414 (2004).

Capítulo 2

Parte experimental

MUESTRAS

Para el presente trabajo se utilizaron muestras policristalinas sintetizadas en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales de la Unidad de Actividad Física (CAC, CNEA) por las Lic. Griselda Polla y Gabriela Leyva. Todas fueron obtenidas por el método de descomposición de citratos y nitratos o de Liquid Mix, utilizando reactivos de pureza 99.9%.

El procedimiento consiste en lo siguiente: en primer lugar se deben mezclar los reactivos en agua (para el caso de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ los reactivos son La_2O_3 disuelto en ácido nítrico, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ disueltos en agua), luego se deja secar la mezcla a aproximadamente 100 °C para después calentarla en aire a 700 °C por un tiempo de aproximadamente 15 hs. Posteriormente se deja el polvo obtenido en el horno hasta enfriarlo a temperatura ambiente para su posterior sinterizado con distintos tratamientos térmicos adicionales. Las muestras se sinterizan en paralelepípedos de 5 x 1 x 1 mm.

MEDICIÓN DE LA RESISTIVIDAD - TÉCNICA DE CUATRO TERMINALES

Se midió la resistividad en función de la temperatura utilizando valores de corriente continua de 10^{-4} a 10^{-7} A. La corriente utilizada fue elegida de modo de no provocar un calentamiento local a la muestra.

La resistencia de las muestras a temperatura ambiente es típicamente del orden de 0.1 Ω , valor mucho menor que los correspondientes a los cables que se utilizan para su

medición. Por lo tanto es necesario un método en el cual podamos independizarnos de la resistencia de estos últimos.

Por otro lado, a bajas temperaturas la resistencia de las muestras puede aumentar varios órdenes de magnitud y superar la complianza de la fuente de corriente (el valor máximo de resistencia para el cual la fuente puede hacer circular el valor de corriente que se le solicita). Por esto último será necesario medir la corriente real sobre la muestra y compararla con el valor nominal pedido a la fuente de corriente. Cuando la corriente real sea menor que la "nominal", se puede decidir si bajar el valor de esta última hasta no exceder la complianza de la fuente.

La resistencia eléctrica de la muestra se obtiene midiendo la tensión y la corriente sobre la misma.

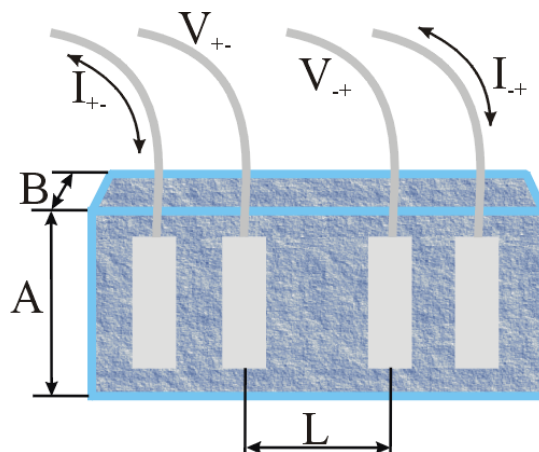


Figura 2.1: Esquema de medición para el método de cuatro terminales.

La técnica de cuatro terminales utiliza cables independientes para la aplicación de corriente y la medición de tensión (ver figura 2.1). De esta forma, al no circular corriente por los cables que miden la tensión no habrá una caída de potencial en ellos debida a la resistencia de los mismos y la tensión será mayormente debida a la resistencia de la muestra.

Por otro lado, en los cables hay gran cantidad de soldaduras y uniones, lo cual involucra potenciales de contacto (V_c). Para evitar incluir estos potenciales de contacto se realizan dos mediciones de tensión para cada valor de corriente, inyectándola en dos

sentidos (V_+ y V_-). Dado que los potenciales de contacto no dependen del signo de la corriente, es fácil obtener la resistencia de la muestra haciendo lo siguiente:

$$V_+ = IR + V_c$$

$$V_- = -IR + V_c$$

$$\Rightarrow R = (V_+ - V_-)/2I$$

Con el valor de R se obtiene el valor de la resistividad considerando los parámetros geométricos de la muestra.

$$\rho = \frac{AB \cdot R}{L}, \text{ con A, B y L como se indica en la figura 2.1.}$$

CRIÓSTATO I

La muestra se ubica en una cámara de medición sobre un portamuestras de cobre macizo sobre el cual se puede controlar la temperatura y obtener las mediciones eléctricas. Las mediciones fueron realizadas entre 300 y 30 K.

La muestra se encuentra en vacío ($\approx 10^{-6}$ torr) logrado por la acción continua de una bomba mecánica y una bomba turbo molecular. La cámara se evacúa con el objeto de evitar el contacto térmico entre la cámara donde se encuentra la muestra y el ambiente.

La variación de temperatura se llevó a cabo usando un criogenerador de ciclo cerrado de gas helio, conectado a un dedo frío que se encuentra en el interior de la cámara, en conjunto con un controlador de temperatura programable, ambos de marca *Air Products*.

En el dedo frío se encuentra un termómetro de control y una resistencia calefactora. Mediante el controlador de temperatura es posible generar rampas o fijar la temperatura, de manera que la misma puede ser variada con la velocidad de enfriamiento deseada. La velocidad de enfriamiento/calentamiento utilizada en nuestras experiencias fue de aproximadamente 1 a 2 K/min.

La temperatura se mide a través de una resistencia de platino calibrada para tal fin que se encuentra en contacto con el portamuestras.

Para las mediciones de resistividad utilizamos los siguientes instrumentos: una fuente de corriente Hewlett Packard 3245, un amperímetro Keithley 617 y un voltímetro Hewlett Packard 3458 para la medición de tensión sobre la muestra. Para la medición de temperatura a través de una resistencia de platino y de tensión de una sonda Hall destinada a medir el campo magnético, utilizamos dos multímetros Hewlett Packard 34401. El campo magnético fue aplicado con un electroimán GMW3472, mediante una fuente de corriente marca Sorensen. El control de equipos y la adquisición de datos se realizó a través de una computadora por medio de una placa Hewlett Packard que trabaja bajo el protocolo IEEE - 488, el programa de control y adquisición está hecho en QuickBasic. Como parte de este trabajo se adaptó el software existente a la placa mencionada. En la figura 2.2 se muestra el esquema del sistema de medición. Los multímetros HP34401 y la fuente de alimentación del imán no se muestran para no complicar el dibujo. El sistema permite aplicar campos magnéticos de hasta aproximadamente 1 Tesla.

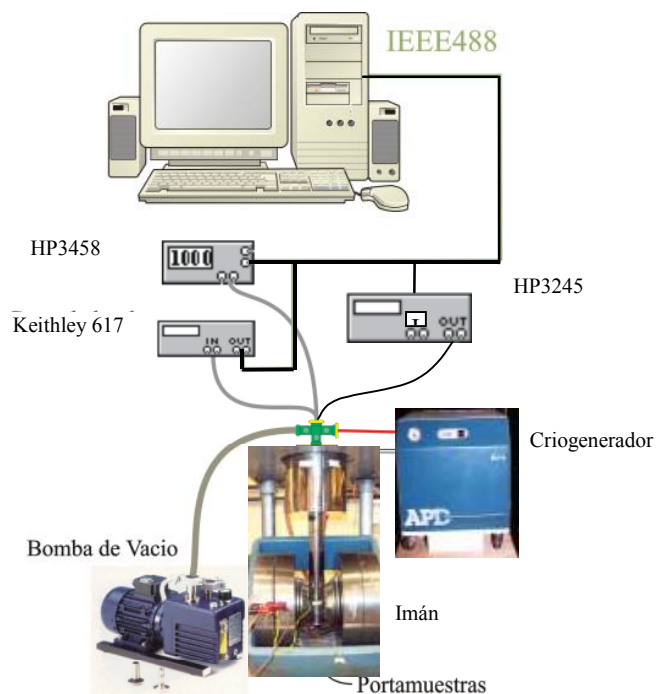


Figura 2.2: Esquema del montaje experimental del criostato 1.

CRIÓSTATO 2

Adicionalmente, se puso en funcionamiento y adaptó para la medición de resistividad eléctrica en el rango de 80 K a 300 K un crióstato previamente diseñado en el Departamento de Física (C.A.C. – C.N.E.A.). Como fuente fría se utilizó nitrógeno líquido (LN_2).

En la figura 2.3 se muestra un esquema del sistema de medición. A la izquierda se ve el sistema completo. La corriente eléctrica se aplica con una fuente de corriente de diseño y construcción propias (rango=0.001 – 1 mA) o con una fuente Agilent 6611C (rango=0.002 – 5 A) y la tensión sobre la muestra se mide con una unidad de adquisición y conmutación Agilent 34970A. Mediante una PC se realiza el control de los equipos y la adquisición de datos a través de una interfaz IEEE – 488.

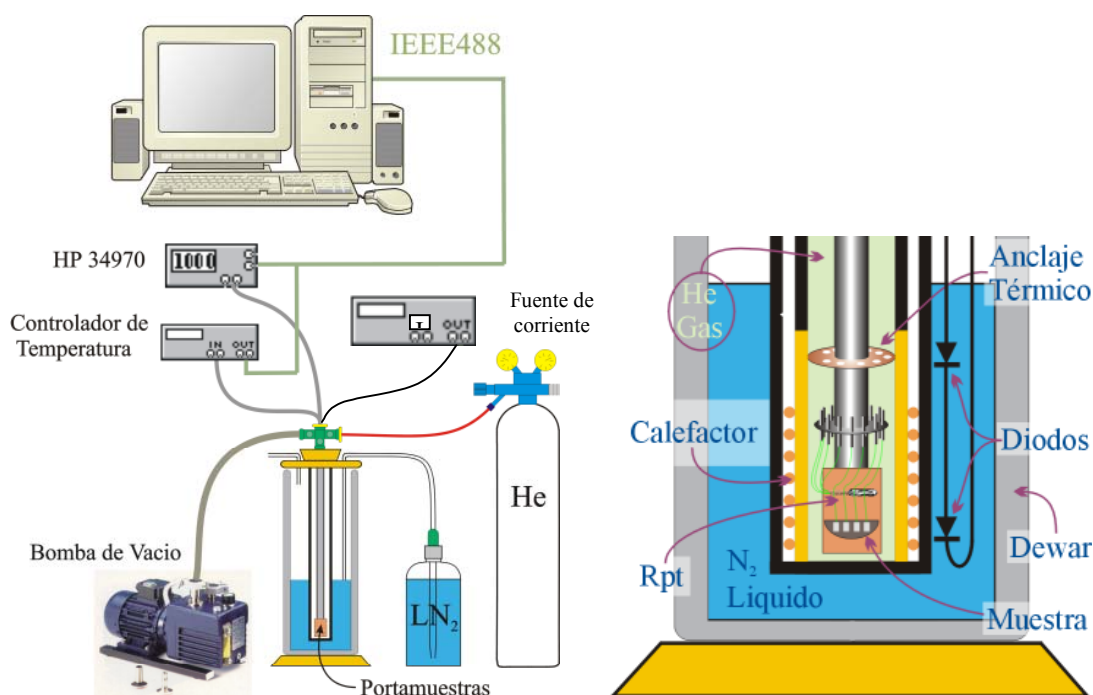


Figura 2.3: Esquema del montaje experimental del crióstato 2.

La muestra ingresa al crióstato a través de una caña de acero inoxidable que tiene adosado el portamuestras de Cu. En la figura 2.3 a la derecha se muestra un corte del crióstato con los detalles más importantes. El crióstato se encuentra en un baño de LN_2 , contenido en un termo (Dewar). La muestra se ubica sobre un portamuestras de Cu,

vinculado rígidamente a una varilla de acero inoxidable o caña (ver figura 2.4).

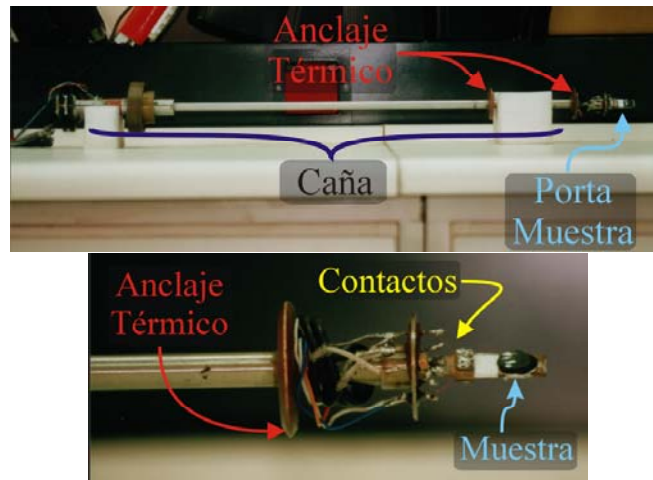


Figura 2.4: Arriba: Foto de la caña donde se puede apreciar la ubicación del portamuestras. Abajo: Foto del portamuestras.

La caña es una varilla de acero inoxidable de 1 m de largo y un diámetro de 1.27 cm. Dentro de la misma se colocaron dos cables coaxiales para medir la muestra y cuatro cables unifilares para medir una resistencia de Pt (R_{Pt}) que se utiliza como termómetro. La caña, también posee dos anclajes térmicos de cobre y un soporte adicional de acero, los dos primeros con el fin de drenar el posible flujo de calor que ingrese por la caña, y el último para uniformizar la temperatura de cada uno de los cables que llegan desde el exterior y entran al sistema. El portamuestras implementado (figuras 2.4, abajo) es una plancha de cobre de 1.5 cm de ancho por 3 cm de alto y 1.5 mm de espesor.

Sobre el portamuestras se designó una zona en la cual se ubicaría la muestra y allí se puso una delgada capa de maylar pegada con barniz. Cercano a la muestra se ubicó la R_{Pt}.

En el extremo opuesto al portamuestras la caña posee una rosca que sirve para aislar, con unos o-ring de caucho, la zona interior de la exterior con el fin de lograr que el sistema sea estanco. La cámara en donde se ubica la muestra se llena de He gaseoso con el fin de permitir el intercambio de calor con la fuente fría (LN₂). Este intercambio se regula con una resistencia calefactora (cable constantán, R=50 Ω) que se ubica en el

caño de doble pared que separa a la cámara de la muestra del LN₂ (ver figuras 2.3 derecha y 2.5). Este caño interior se introduce en un caño de acero inoxidable que está en contacto directo con el LN₂.

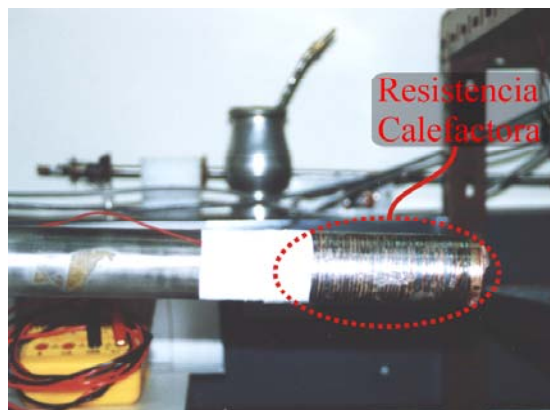


Figura 2.5: Caño interior donde se observa la resistencia calefactora. La resistencia se encuentra bobinada sobre un capuchón de Cu que forma parte del caño interior del crióstato.

El control de temperatura se realiza con un controlador de temperatura Neocera LTC11. El equipo mide la temperatura a través de la RPt, y ajusta la potencia a entregar a la resistencia calefactora con un controlador proporcional con acción derivativa e integral (PID). Los parámetros P, I y D, que dependen del sistema en particular, fueron calibrados una vez montado el equipo.

El nivel de LN₂ se mide a través de la tensión en serie de diodos montados como se esquematiza en la figura 2.3, a los que se alimenta con una corriente constante de 100 mA para polarizarlos. Cuando el nitrógeno se evapora, deja al descubierto a un diodo el cual aumenta levemente su temperatura. Esto se evidencia en una notable disminución de la tensión de juntura que produce una variación en la diferencia de potencial total.

MEDICIONES CON CAMPO MAGNÉTICO APLICADO

En el presente trabajo realizamos mediciones con campo magnético aplicado en dos formas distintas:

- *Field Cooling* (FC): Consiste en realizar la medición habiendo aplicado el campo a temperatura ambiente.

- *Zero Field Cooling (ZFC)*: En este caso el campo se aplica una vez que la muestra llegó a enfriarse a la temperatura deseada y luego se realiza la medición en calentamiento con el campo aplicado.

MEDICIONES DE MAGNETIZACIÓN

Se realizaron mediciones de magnetización DC en colaboración con el Dr. Luis Ghivelder en la Universidad Federal de Rio de Janeiro. El equipo utilizado fue un magnetómetro de extracción marca Quantum Design modelo PPMS, el mismo permite medir la magnetización en función de la temperatura entre 2 y 350 K bajo la aplicación de un campo magnético de hasta 9 Tesla. La técnica de medición por extracción consiste básicamente en mover una muestra magnetizada dentro de un sistema de bobinas de detección, este movimiento induce en las bobinas una tensión que es proporcional al momento magnético de la muestra. Con este sistema, el equipo logra una precisión del orden de 10^{-3} emu (según el fabricante es de 10^{-5} emu).

MEDICIONES BAJO PRESIÓN

Se realizaron mediciones de resistividad bajo presión con la colaboración del Dr. C. Acha en el Laboratorio de Bajas Temperaturas (FCEN, UBA). La medición se realiza en una celda de presión, conocida como celda de pistón, en la que un pistón comprime un medio presurizante dentro de un cilindro de Cobre Berilio. La presión se mide con un alambre de manganina calibrado con presiones conocidas. El medio utilizado fue una mezcla de kerosene y aceite de transformador el cual tiene demostrada hidrostática.

Una vez colocada la muestra y soldados los contactos se introduce el portamuestras en el cilindro, posteriormente se llena la cavidad con la mezcla líquida y se cierra el cilindro. La presión se aplica sobre el pistón mediante una prensa hidráulica. La estanqueidad de la celda se asegura con un sello de caucho y otro metálico.

Se realizaron mediciones a presión atmosférica y a ~ 10 kbar dentro de un recipiente térmico con N_2 líquido. La temperatura de las muestras fue controlada manualmente acercándolas y alejándolas del líquido.

Capítulo 3

Efecto del campo magnético en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

En este capítulo analizaremos el efecto de la aplicación del campo magnético sobre las propiedades del compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, el cual exhibe separación de fases. Actualmente hay un acuerdo en que el efecto que más influye en la magnetorresistencia de bajo campo es el crecimiento de la fase FM inducido por la aplicación de un campo magnético^{1, 2}. Realizamos un estudio de ese crecimiento en muestras de LCMO(0.5) con distintos tamaños de grano cerámico. Nuestros resultados fueron analizados en términos de un modelo geométrico que introduce un parámetro (α_f) que describe el incremento de la fracción FM. Analizamos su relación con la cantidad relativa y distribución en volumen de la fase FM. Posteriormente estudiamos un efecto de memoria no volátil relacionado con el crecimiento de la fase FM comentado previamente. Mediante este efecto es posible dejar “escrito” el campo magnético en la cantidad relativa de fase FM. Mostramos que la respuesta del sistema al campo magnético depende del rango de temperatura en que se haga el experimento, dado que existen tres regímenes bien distintos de separación de fases para el LCMO(0.5)³: Una separación de fases “débil” para $200 \text{ K} < T < T_C$, intermedia para $T_{CO} < T < 200 \text{ K}$ y separación de fases “fuerte” para $T < T_{CO}$. Estudiamos dos formas para escribir el valor de un campo magnético realizando experimentos en modo *field cooling* (FC) y *zero field cooling* (ZFC).

INTRODUCCIÓN

El LCMO(0.5), es uno de los compuestos más estudiados en el área de las manganitas. El sistema atraviesa una transición del estado paramagnético aislante de alta temperatura a un estado mayormente FM en $T_C \approx 225$ K y posteriormente al estado AFM con CO en $T_{CO} \approx 150$ K (180 K al calentar)⁴. Sin embargo, se ha establecido que una mejor descripción del compuesto está relacionada con el estado de separación de fases en un amplio rango de temperaturas^{3, 5, 6}. F. Parisi y col. han mostrado que el efecto de la aplicación del campo magnético sobre el compuesto depende de la forma en la cual el campo magnético fue aplicado². En ese sentido, los resultados obtenidos por los autores son consistentes con cambios en la fracción FM inducidos por la aplicación de un campo magnético en un experimento tipo FC. Los autores observaron que mediante ese procedimiento la fracción FM puede aumentar incluso en campos magnéticos moderados (< 1 T), mientras que si la experiencia se realiza en modo ZFC los cambios en la fracción relativa de las fases a baja temperatura son mucho menores.

Más adelante, se mostró la existencia de tres regímenes de la SF en función de la temperatura, en los cuáles la respuesta del material al campo magnético presenta características diferentes³. Los distintos regímenes son:

- SF débil: para $200 \text{ K} < T < T_C$, hay coexistencia de fases paramagnética aislante y FM. La respuesta magnética del sistema no varía en un rango amplio de valores de campo magnético tanto en modo FC como ZFC, lo que indica que no hay barreras de energía para pasar de una a otra de las fases en coexistencia. Entonces la fase FM puede crecer libremente con la aplicación del campo magnético.
- SF intermedia: para $T_{CO} < T < 200$ K las propiedades dependen del modo en que el campo magnético fue aplicado (FC ó ZFC). Esto es consistente con el hecho de que la SF en este rango es de tipo estructural^{6, 7, 8}, con algún grado de CO como fase en coexistencia con la fase FM mayoritaria. En este rango, un campo magnético moderado (< 1 T) puede prevenir la formación del CO si es aplicado en modo FC. Si el campo es aplicado por un corto tiempo luego de enfriar la muestra sin campo magnético, no resulta suficiente para lograr la transición estructural para hacer

crecer la fase FM sobre la CO atravesando las barreras de energía en las interfaces. Entonces en este último caso, poco efecto de crecimiento de la fase FM es esperable. Todo esto es válido si los campos magnéticos de medición (H_m) se encuentran en una ventana definida, ya que si $H_m < 0.1$ T, no se induce un aumento de la fase FM aún en el modo FC y un $H_m > 3$ T, es suficiente para provocar una transición metamagnética que transforma al sistema en FM homogéneo.

- SF fuerte: para $T < T_{CO}$, hay coexistencia de una fase FM minoritaria en una matriz AFM – CO, un estado más robusto frente a la aplicación de campos magnéticos. Sin embargo, campos magnéticos moderados pueden producir pequeños cambios en la fracción de fase FM, que a su vez producen cambios importantes en la resistividad de la muestra si la fracción FM se encuentra cerca del límite de percolación. En este rango, un campo magnético aplicado en modo FC puede producir un cambio notable en la resistividad de la muestra, mientras que si es aplicado en modo ZFC o durante un tiempo corto, no se observa magnetorresistencia apreciable.

A continuación presentamos los estudios realizados en tres muestras de LCMO(0.5), que fueran obtenidas con distintos tratamientos térmicos, dando lugar a distintos tamaños de grano cerámico y distinta fracción de fase FM a baja temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Para esta parte del trabajo utilizamos tres muestras policristalinas de LCMO(0.5) crecidas por el método de Liquid Mix. Las muestras (provenientes del mismo fragmento) fueron sometidas a tratamientos térmicos acumulativos incrementando la temperatura de sinterizado final, con el objetivo de obtener muestras de distinto tamaño de grano cerámico. En la siguiente tabla se resumen las características de las muestras:

Muestra	Tratamiento Térmico	Tamaño de grano promedio (nm)
I	5 h a 900 °C+5 h a 950 °C+5 h a 1000 °C	450
II	I+5 h a 1100 °C	950
III	II+15 h a 1200 °C	1300

Realizamos mediciones de resistividad eléctrica a cuatro terminales y mediciones de magnetización en un magnetómetro de extracción PPMS marca Quantum Design. Ambas magnitudes fueron medidas en sistemas que permiten la aplicación de campos magnéticos (< 1 T en el caso de resistividad y < 9 T en el caso de magnetización).

RESULTADOS Y ANÁLISIS

MAGNETORRESISTENCIA Y CRECIMIENTO DE LA FASE FM INDUCIDO POR EL CAMPO MAGNÉTICO

En la figura 3.1 se presenta la resistividad en función de la temperatura para las muestras estudiadas.

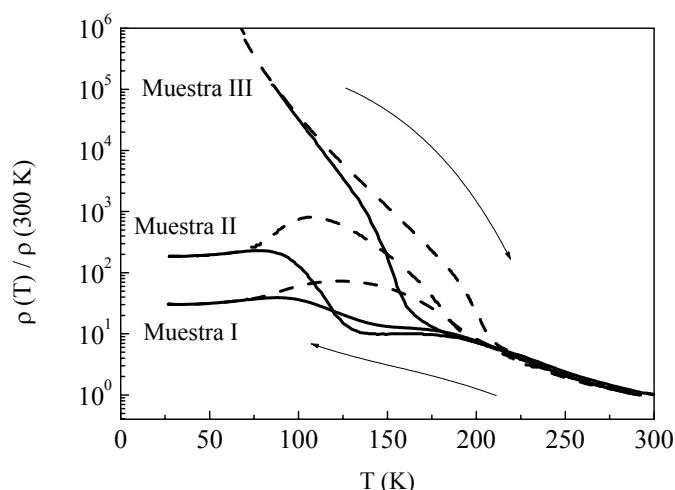


Figura 3.1: Resistividad en función de la temperatura para las muestras I, II y III de LCMO(0.5).

Las muestras I y II tienen un comportamiento de tipo metálico por debajo de 80 K aproximadamente ($\partial\rho/\partial T > 0$ en ese rango). Esto indica que la fracción FM forma caminos percolativos dentro de la muestra. La muestra III, por su parte, presenta un comportamiento aislante en todo el rango de temperatura medido y experimentos previos sobre esta muestra⁵ indican que se encuentra en el límite de percolación para este compuesto. Esto será utilizado más adelante para calcular la fracción FM a partir de mediciones de resistividad.

Todas las muestras presentan una marcada histéresis en el rango $125 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ aproximadamente. Esta histéresis es una indicación de la transición de primer orden en $T_{CO} \approx 150 \text{ K}$.

En la figura 3.2 mostramos mediciones de magnetización en función de la temperatura con un campo magnético aplicado de 1 T. En el gráfico pueden verse transiciones análogas a las que se muestran en la figura 3.1, ya que las tres muestras presentan una transición del estado paramagnético (aislante) de alta temperatura al FM (metálico) en $T_C \approx 225 \text{ K}$ que se correlaciona con la reducción de la pendiente de las curvas de ρ vs. T . Al reducir la temperatura por debajo de 150 K se observa una transición antiferromagnética que se correlaciona con la transición al CO de las curvas de resistividad. También es notoria la histéresis en el rango $125 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$.

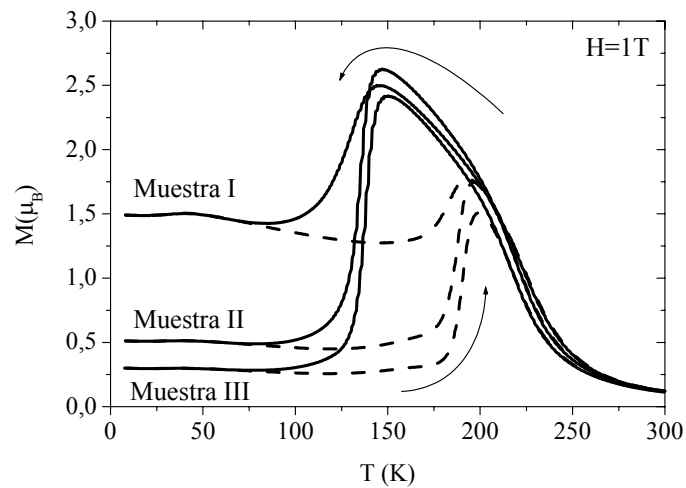


Figura 3.2: Magnetización en función de la temperatura para las muestras I, II y III de LCMO(0.5) bajo la aplicación de un campo magnético $H = 1$ Tesla.

A través de las mediciones de magnetización realizamos una estimación de la fracción FM de baja temperatura ($\sim 30 \text{ K}$) de las muestras como $f = M / M_{sat}$, siendo M la magnetización de baja temperatura (ver figura 3.2) y $M_{sat} = 3.5\mu_B$, la magnetización de saturación de una muestra FM homogénea.

De nuestras mediciones obtuvimos:

$$f_I(30 \text{ K}) \approx 41 \%$$

$$f_{II}(30 \text{ K}) \approx 11 \%$$

$$f_{III}(30\text{ K}) \approx 9\%$$

De la muestra I a la III se observa que la fracción AFM y aislante de baja temperatura se ve favorecida frente a la fase FM.

Las temperaturas de transición T_C y T_{CO} , se mantienen aproximadamente constantes para todas las muestras, asegurándonos que el único parámetro que se afecta notablemente al cambiar el tamaño de grano cerámico es la cantidad relativa de fase FM de baja temperatura.

En la figura 3.3 mostramos la magnetorresistencia de las muestras I, II y III medida al enfriar en un experimento FC, con un campo magnético de 0.6 Tesla. La MR es despreciable a alta temperatura para todas las muestras, empieza a hacerse notable por debajo de T_C y presenta un pico en T_{CO} . Este pico se debe a que la aplicación de un campo magnético en modo FC previene la formación del CO cerca de T_{CO} ².

A baja temperatura se observa que la MR crece al disminuir T, esta contribución se debe al transporte entre granos cerámicos adyacentes⁹ y se incrementa de la muestra I a la III.

En la referencia 5 se mostró que la fracción FM de baja temperatura está controlada por el tamaño de grano cerámico en LCMO(0.5). También se obtuvo que dos muestras con una cantidad relativa de fase FM (f) de alrededor del 9% pueden tener un comportamiento predominantemente AFM CO o FM metálico a baja temperatura. Esto indica que este valor constituye una fracción FM crítica $f_c = 9\%$ por encima de la cual la fase metálica forma caminos percolativos a través de la muestra.

Las muestras I y II tienen una fracción FM de baja temperatura mayor que el límite de percolación, mientras que la muestra III está justo en el límite. Si el efecto más importante en la magnetorresistencia del LCMO(0.5) es el que resulta del incremento de fase FM inducido por el campo magnético, entonces es esperable que en la muestra III, se pueda inducir una transición al régimen percolativo mediante este efecto. Esto marca una diferencia cualitativa entre las características de esta muestra y las de las I y II.

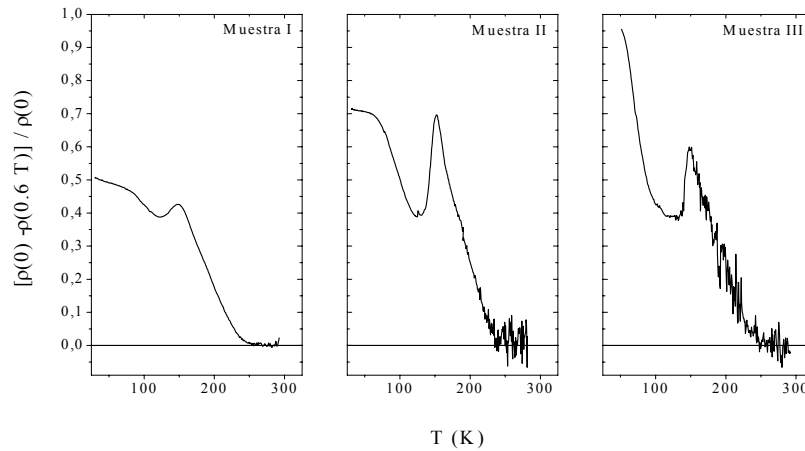


Figura 3.3: Magnetorresistencia de las muestras I, II y III para $H=0.6$ T.

Las curvas correspondientes a las muestras I y II nos indican que la MR de baja temperatura para este sistema depende de la fracción FM de baja T , esto puede entenderse de la siguiente manera: al aplicar un cierto campo magnético moderado en modo FC, producimos un aumento Δf en la fase FM, relacionado con su valor H . Es esperable que a campos bajos este aumento sea aproximadamente lineal con H (en un desarrollo de primer orden). La magnetorresistencia (suponiendo que el efecto de alineación de la fase FM sea menor) es una medida de este cambio normalizado con el estado de la muestra antes de aplicar el campo. Entonces una idea de la magnitud de la MR puede obtenerse del cociente $\Delta f/f(30\text{ K})$. De la última expresión se ve que para una muestra con $f(30\text{ K})$ pequeña, tendrá una MR comparativamente mayor que una con $f(30\text{ K})$ grande, para un mismo campo aplicado.

En la muestra III, la diferencia de comportamiento es cualitativa ya que como la muestra es no percolativa, un campo magnético moderado puede hacer que aparezcan caminos percolativos, reduciendo notablemente la resistencia. Es por eso que en ese caso la MR de baja temperatura puede llegar casi al 100 %.

Para profundizar en la dependencia de f con H , realizamos mediciones de M y r como función del H con el cual se enfría la muestra (H_{FC}) a baja temperatura.

La información sobre esta dependencia se obtuvo a partir de las mediciones de magnetización, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación: la muestra

fue enfriada con un campo aplicado H_{FC} de entre 0 y 1 Tesla hasta 30 K. A esa temperatura se aplicó un campo de medición $H_m = 1$ T para medir la magnetización, la cual depende de los campos H_{FC} y H_m .

F. Parisi y col.², mostraron que en LCMO(0.5) un campo del orden de H_m no produce un cambio comparativamente notable en la fracción relativa de las fases que coexisten si es aplicado a baja temperatura ($T < T_{CO}$). Entonces el crecimiento de la fase FM sólo dependerá de H_{FC} . Aceptando ese hecho, podemos obtener la dependencia de f a 30 K con el H_{FC} aplicado como:

$$f(H_{FC}) = \frac{M(H_{FC}, H_m)}{M_{FM}(H_m)}, \quad (3.1)$$

donde $M_{FM}(H_m) \approx 3.5 \mu\text{B}/\text{Mn}$, es la magnetización de una muestra FM homogénea con un campo aplicado $H_m = 1$ T. La aplicación del campo de medición nos asegura que la contribución de la alineación de la fase FM a la MR es igual para todas las mediciones.

En la figura 3.4 se presentan los resultados para las muestras I y III. Para campos mayores que 0.2 T, la dependencia $f(H)$ es aproximadamente lineal. Ajustamos entonces con una función lineal $f(H) = f(30 \text{ K}) + \alpha_f H$ donde α_f , que juega el rol de un coeficiente de expansión para la fracción FM, es el parámetro fundamental que relaciona f con H .

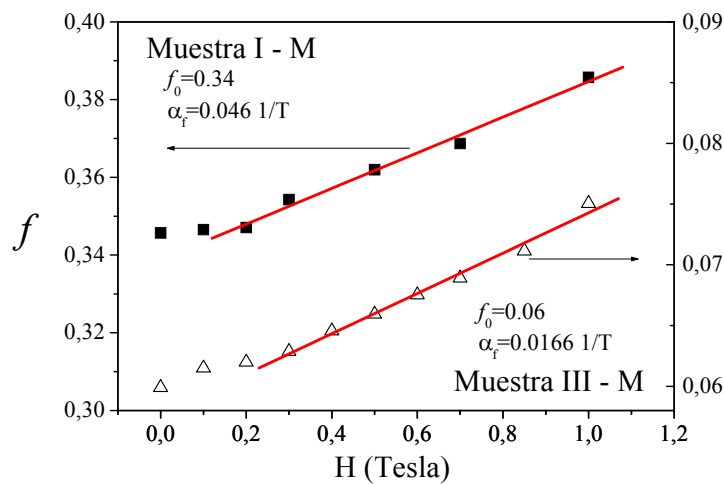


Figura 3.4: Dependencia de la fracción FM obtenida a través de mediciones de magnetización. Los datos fueron ajustados con una dependencia $f(H) = f(30 \text{ K}) + \alpha_f H$.

De manera independiente, se puede realizar una determinación indirecta de la dependencia $f(H)$ mediante mediciones de la r . Para esto utilizamos un modelo semi-fenomenológico que describe el transporte eléctrico a través de una mezcla binaria, conocida como Teoría general de Medio Efectivo (GEM)¹⁰. La GEM provee una relación para calcular la resistividad efectiva r_e como función de las resistividades de las componentes (en este caso r_{FM} y r_{CO}) y la fracción relativa de las fases:

$$f \left(\frac{\rho_e^{1/t} - \rho_{FM}^{1/t}}{\rho_e^{1/t} + A_c \rho_{FM}^{1/t}} \right) + (1-f) \left(\frac{\rho_e^{1/t} - \rho_{CO}^{1/t}}{\rho_e^{1/t} + A_c \rho_{CO}^{1/t}} \right) = 0, \quad (3.2)$$

donde $A_c=1/f_c-1$, f_c es la fracción crítica de percolación y t es un exponente crítico cercano a 2 para un sistema tridimensional. Las r_{FM} y r_{CO} pueden obtenerse en función de la temperatura a partir de las curvas experimentales correspondientes a una muestra con gran cantidad de fase FM y otra con preponderancia de fase AFM CO.

En la ecuación (3.2) tenemos dos parámetros que dependen explícitamente del campo H (supondremos que r_{CO} no varía con la aplicación de un campo moderado). Uno es la cantidad relativa de fracción FM, el otro es r_{FM} , que contiene la dependencia de la resistividad de una muestra FM homogénea. Para obtener la dependencia de r_{FM} se realizaron mediciones de resistividad en función del campo magnético a 30 K, luego de haber enfriado en modo ZFC para no inducir aumento de la fracción FM.

En la figura 3.5 se muestra la dependencia de ρ_{FM} con el campo magnético a 30 K. Se realizó un ajuste lineal de $r_{FM}(30 \text{ K})$ vs. H para la muestra I en modo ZFC, suponemos que de esta forma sólo se evidencia la MR debida a la alineación relativa de dominios FM. El ajuste obtenido en la figura 3.5 será utilizado junto con los valores de $r(30 \text{ K})$ de cada muestra tomados de las mediciones de r vs. T medidas en modo FC con distintos campos magnéticos, para calcular f a través de la ecuación (3.2).

La resistividad de las muestras fue medida al enfriar en distintos campos magnéticos: 0, 0.3, 0.45, 0.6 y 0.75 T.

En la figura 3.6 presentamos los resultados obtenidos para f en las muestras I y II a través de mediciones de resistividad eléctrica, reflejando una dependencia lineal entre

f y H similar a la ya observada en la figura 3.4 correspondiente a mediciones de magnetización.

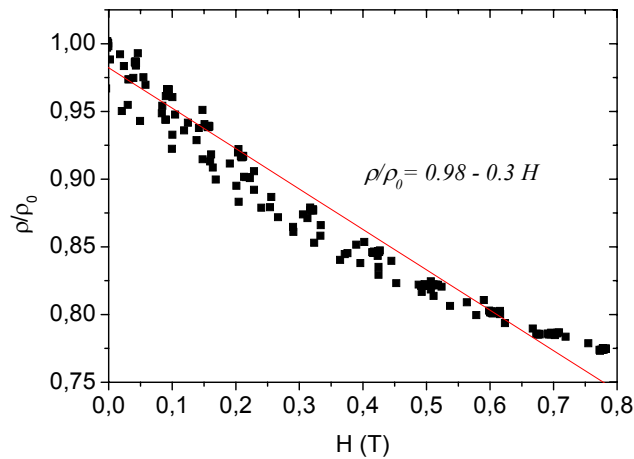


Figura 3.5: Dependencia de ρ_{FM} con el campo magnético a 30 K medido sobre la muestra I. Se presenta el ajuste lineal realizado.

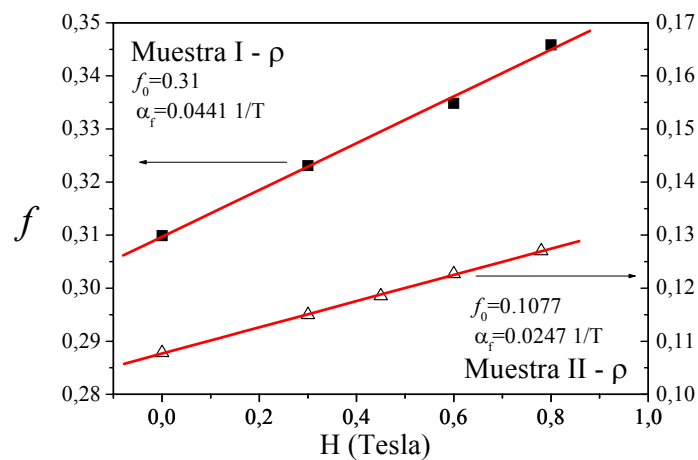


Figura 3.6: Dependencia de la fracción FM obtenida a través de mediciones de resistividad eléctrica. Los datos fueron ajustados con una dependencia $f(H) = f(30 \text{ K}) + \alpha_f H$.

El análisis de los parámetros de ajuste obtenidos en las figuras 3.4 y 3.6 muestra la relación que existe entre la fracción FM de campo cero $f(30 \text{ K})$ y el coeficiente de expansión α_f . En la figura 3.7 mostramos la dependencia del $\log(\alpha_f)$ vs. $\log(f(30 \text{ K}))$ obtenida de los datos de las figuras 3.4 y 3.6.

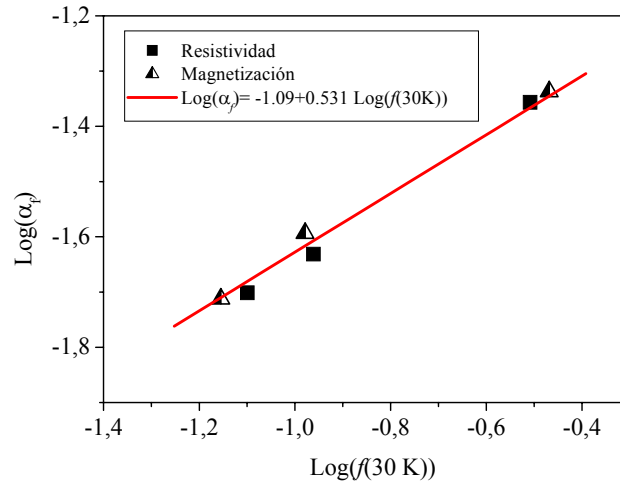


Figura 3.7: Coeficiente de expansión de la fracción FM en función de $f(30 \text{ K})$ para todos los experimentos.

Por un lado, es notable que ambos métodos dan resultados similares para todas las muestras, este hecho refuerza la confianza en el método indirecto basado en un modelo semiempírico (GEM) que describe la resistividad a través de una mezcla binaria. Por otro lado, los tres puntos independientes de la figura 3.7 pueden ajustarse como primera aproximación con una dependencia lineal, entonces $\alpha_f \sim f(30 \text{ K})^z$ con $z \sim 0.53$.

Si suponemos que r es un parámetro espacial típico que describe el contenido de fase FM en la muestra, entonces la fracción FM cumplirá con $f \sim r^n$, donde $n = 3$ significa que las regiones FM tienen forma esférica y $n=2$ significa que son cilindros o filamentos.

La aplicación de un campo magnético induce un aumento Δf en la fracción FM que será tanto mayor, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre ambas fases. Si la región FM incrementa r hasta $r+\Delta r$, entonces la fracción FM crecerá proporcionalmente $\Delta f \sim \Delta r \sim r^{n-1}$.

Como α_f es proporcional a Δf , la relación de arriba implica que $\alpha_f \sim r^{n-1} \sim f^{1-1/n}$. Entonces el resultado experimental de la figura 3.7 ($z=0.53$) indica que $\alpha_f \sim f^{1/2}$, lo cual corresponde a $n \approx 2$ y es consistente con la imagen de que la fracción FM en LCMO(0.5) se agrupa en filamentos. Esto último resulta en acuerdo con el hecho

experimental de que la misma está distribuida a lo largo de caminos percolativos o casi percolativos a través de las muestras estudiadas.

MEMORIA MAGNETORRESISTIVA

En trabajos previos^{11, 12}, hemos explorado la posibilidad de controlar la cantidad relativa de las fases que coexisten en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y=0.3$ y en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ dopado con Fe mediante la aplicación de campo magnético en los rangos de temperatura en que los compuestos presentan separación de fases. En ambos compuestos se mostró la existencia de un efecto de memoria no volátil mediante el cual distintos valores de campo magnético quedan escritos en la cantidad relativa de fase FM que queda en el material luego de que ese campo fue aplicado. Los dos compuestos presentan separación de fases en un rango amplio de temperatura y poseen una fracción FM preponderante a baja temperatura.

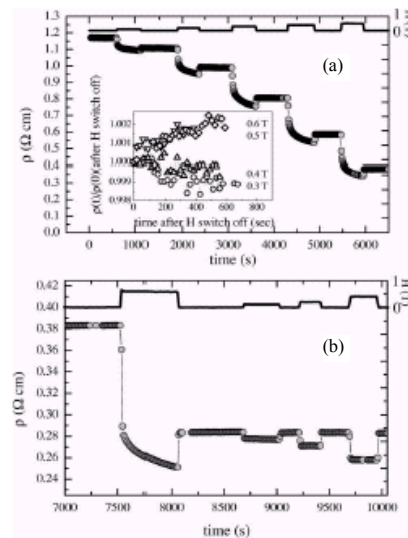


Figura 3.8: (a) $\rho(95.5 \text{ K})$ en función del tiempo durante la aplicación de $H = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, and 0.5 Tesla para LPCMO(0.3). Inset: dependencia temporal de $\rho(95.5 \text{ K})$ en $H = 0$ normalizada al valor de resistividad luego de que el campo fue apagado. (b) $\rho(95.5 \text{ K})$ en función del tiempo durante la aplicación de $H = 0.1, 0.2$ y 0.4 luego de aplicar y apagar $H_{\text{MAX}} = 0.6 \text{ T}$. Tomado de la referencia 11.

En la figura 3.8 (a) (ref. 11) se muestra ρ en función del tiempo para LPCMO(0.3) a $T=95.5 \text{ K}$ mientras se aplican campos magnéticos $H = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 T

durante tiempos del orden de unos minutos. La estructura escalonada de la figura indica que luego de apagar el campo magnético la resistividad no vuelve al valor previo correspondiente a $H = 0$, sino a uno menor notablemente. El sistema presenta entonces una respuesta irreversible frente al campo magnético que es persistente luego de que éste es apagado. Más aún, si luego de aplicar un cierto valor máximo de campo magnético volvemos a aplicar campos menores, el valor de $\rho(H=0)$ posterior a la aplicación del campo no se modifica. La figura 3.8(b) muestra el efecto de la aplicación de 0.1, 0.2 y 0.4 T luego de haber aplicado y apagado $H_{MAX} = 0.6$ T a la misma temperatura. Vemos que la estructura escalonada se reemplaza ahora por una serie de “pozos” cuya profundidad depende del valor de campo aplicado. El campo magnético produce en este compuesto dos efectos, alineación y crecimiento de la fase FM. El primero es un proceso rápido mientras que el segundo se produce más lentamente. En vista de los resultados previos, el efecto persistente está relacionado sin duda con el crecimiento de la fase FM producido por la aplicación del campo magnético.

En el compuesto LCMO(0.5), las regiones FM metálicas quedan atrapadas en la matriz AFM – CO mayoritaria para $T < T_{CO}$ mientras que en el rango delimitado por T_C y T_{CO} la fase FM coexiste con regiones aislantes no ferromagnéticas. En este sistema $T_{CO} < T_C$ lo que indica una fase CO muy estable a baja temperatura. Una evidencia de esto son las relajaciones de la resistividad a temperatura constante. En la parte superior de la figura 3.9 se muestra la dependencia de la viscosidad eléctrica $\left(S_R = \frac{\partial(R/R_0)}{\partial \log(t - t_0)} \right)$ con la temperatura obtenida a partir de mediciones de la dependencia temporal de la resistividad eléctrica de LCMO(0.5). La magnitud S_R es positiva en todo el rango en que hay SF, indicando un aumento de r en función del tiempo.

Dadas las características del LCMO(0.5), es esperable que el efecto de la aplicación de distintos estímulos que favorecen a una u otra de las fases en coexistencia dependa del rango de temperatura en que se realiza la medición. Freitas y col.³, han mostrado cómo es el estado de SF en función de la temperatura y cómo responde a la

aplicación del campo magnético en cada rango. Sus resultados se pueden resumir en la parte inferior de la figura 3.9 (un detalle de ellos se encuentra en la introducción de este capítulo).

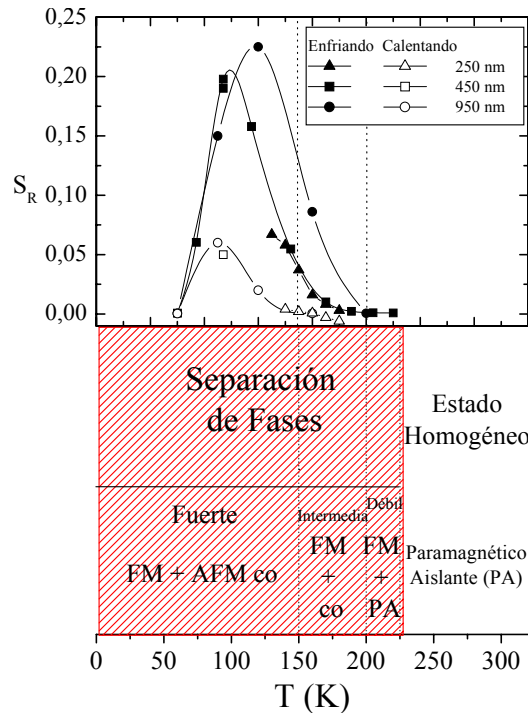


Figura 3.9: Panel superior: Viscosidad eléctrica (S_R) vs. T obtenida a partir de mediciones de resistividad en función del tiempo a distintas temperaturas luego de enfriar la muestra de LCMO(0.5). Panel inferior: Regímenes de la coexistencia de fases vs. T según los resultados de la referencia 3.

Nuestras mediciones fueron realizadas en los modos FC y ZFC en los tres rangos en que la SF presenta características diferenciadas. Las temperaturas elegidas fueron: 205 K para la SF débil, 170 K para la SF intermedia y 130 K para la fuerte.

En el modo ZFC la muestra es enfriada a la temperatura deseada en un campo $H_0 = 0$ para las mediciones de resistividad y $H_0 = 0.1$ T para las mediciones de magnetización. Luego, al llegar a la temperatura buscada, aplicamos distintos valores $H_{ap} > H_0$ que son encendidos y apagados durante períodos del orden de decenas de minutos, incrementando el valor de H_{ap} en cada aplicación. En la figura 3.10 se muestran mediciones de resistencia eléctrica en función del tiempo para experimentos ZFC en los tres rangos mencionados.

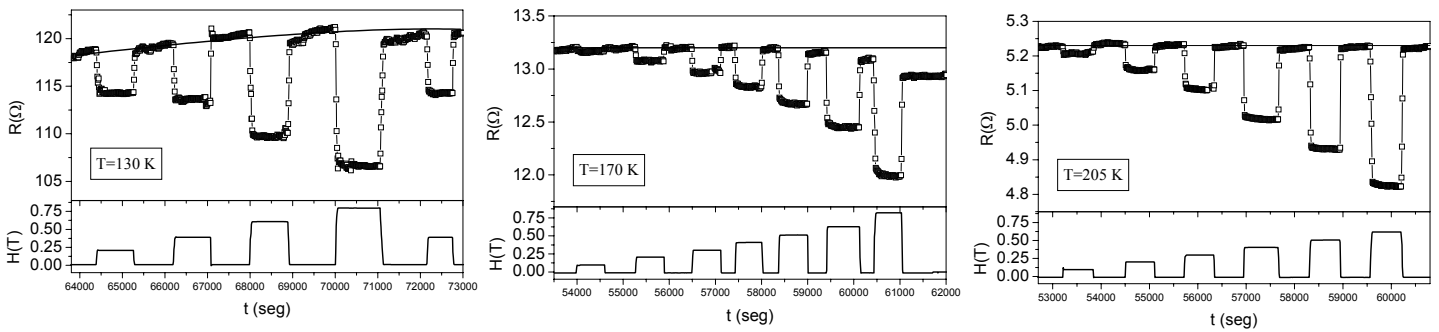


Figura 3.10: Resistencia en función del tiempo durante la aplicación de pulsos de campo magnético en modo ZFC a $T=130$, 170 y 205 K. Las líneas del panel superior son una guía para el ojo.

Las mediciones realizadas en los tres rangos muestran algunas características similares, vemos que la aplicación del campo magnético produce una inmediata reducción de la resistencia tanto mayor cuanto mayor lo sea el H_{ap} .

La medición realizada a 130 K, temperatura a la cual la separación de fases es fuerte³, muestra que el valor de resistencia de campo cero se va incrementando al pasar el tiempo como lo muestra la línea llena que sirve como guía. Esto es esperable ya que a esa temperatura los efectos de relajación son muy notorios (fig. 3.9). Por otra parte, al aplicar el campo magnético no hay ningún efecto irreversible, ya que el valor de resistencia de campo cero se recupera luego de apagar H_{ap} .

Los datos correspondientes a 170 K, perteneciente a la zona de SF intermedia, notablemente muestran que una vez apagado H_{ap} , la resistencia no recupera su valor de campo cero. Claramente hay un efecto persistente que está directamente relacionado con la magnitud del valor previo de H_{ap} . Otra particularidad de esta medición es que durante la aplicación de los pulsos de campo magnético, se observa una reducción más lenta de la resistencia, no muy notable debido a la escala usada. En la figura 3.11 se muestra la resistencia en función del tiempo normalizada a su valor inicial durante la aplicación de $H_{ap} = 0.2, 0.4, 0.5$ y 0.7 T, en donde se hace un detalle de esas relajaciones.

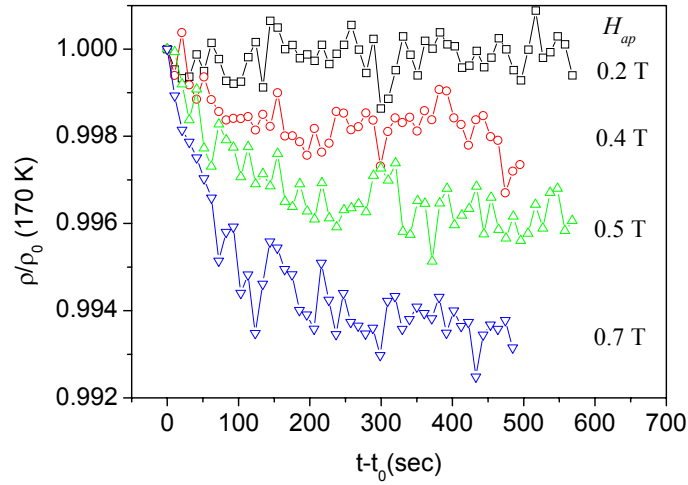


Figura 3.11: $R(170\text{K})$ normalizada a su valor inicial vs tiempo durante la aplicación de distintos valores de H_{ap} indicados en la figura.

Las relajaciones mostradas en la figura 3.11 son similares a las observadas previamente en otros compuestos^{11, 12} y están relacionadas con el crecimiento de la fase FM debida a la aplicación del campo magnético. Entonces en las curvas mostradas hay dos efectos en juego que hacen disminuir la resistencia eléctrica, por un lado una reducción rápida de la resistencia relacionada con la alineación relativa de los espines y dominios FM y por el otro, el proceso de crecimiento de la fase FM que es más lento. La cantidad relativa de fase FM puede ser recuperada a través de mediciones de transporte eléctrico y usada como memoria analógica del H_{ap} .

Para poner un orden de magnitud al efecto, estimemos a partir de los datos de la figura 3.10 el cambio de la resistencia de la muestra luego del experimento. El cambio es del orden del 5 %/Tesla, un valor notablemente pequeño comparado con el casi 80 %/T alcanzado por el compuesto LPCMO(0.3) a aproximadamente 100 K¹¹.

A 205 K, temperatura a la cual la SF es débil, es notable que la aplicación de H_{ap} produce cambios reversibles. Para las $T = 130\text{ K}$ y 205 K no se observan relajaciones como las observadas en la figura 3.11 para $T=170\text{ K}$ relacionadas con el crecimiento de la fase FM.

En la figura 3.12 se muestran mediciones de magnetización en modo ZFC a $T = 130, 170$ y 205 K. Como mencionamos previamente, para realizar la medición de la magnetización es necesario mantener aplicado un campo magnético, este sería el “campo cero” de nuestras mediciones. En este caso utilizamos un campo $H_0 \approx 0.1$ T. Los valores de H_{ap} fueron siempre mayores que H_0 .

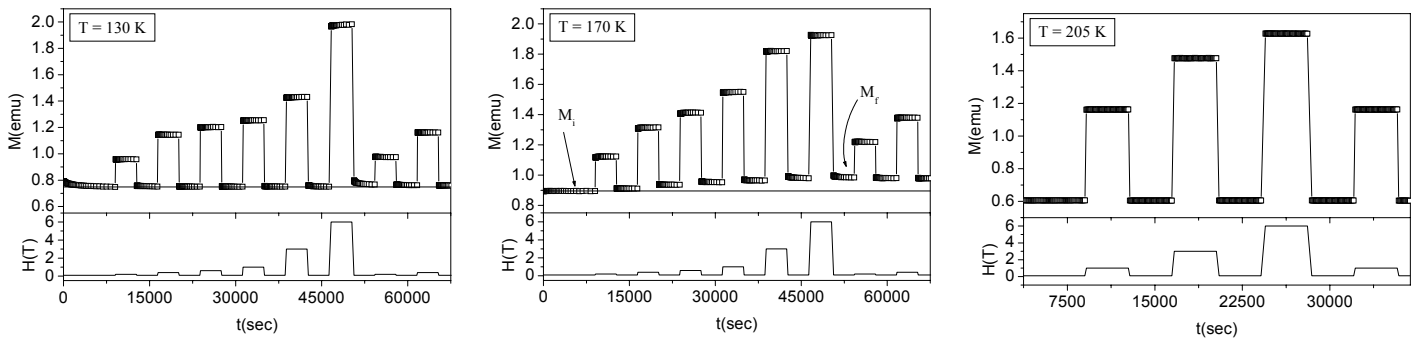


Figura 3.12: Magnetización en función del tiempo durante la aplicación de pulsos de campo magnético en modo ZFC a $T=130, 170$ y 205 K.

Al igual que en la figura 3.10, vemos que no hay un efecto notable de memoria a 130 K y a 205 K, mientras que a 170 K el cambio luego de aplicar un campo de aproximadamente 6 T es significativo, evidenciado en la diferencia entre M_i y M_f mostradas en la figura. Las mediciones de magnetización son consistentes con las de resistencia, indicando ambas que la aplicación de H_{ap} produce un crecimiento de la fase FM que persiste luego de apagarlo.

Una característica adicional de estas mediciones es que, similarmente a lo mostrado en la figura 3.8 para LPCMO(0.3), una vez que se aplica un H_{ap} , no se observa memoria si posteriormente se aplica un campo menor como se muestra claramente en la figura 3.12 para $T = 170$ K.

Las mediciones de M pueden utilizarse para calcular el cambio relativo de la fracción FM (f) luego de que se completó el experimento y dar así una idea de la magnitud del efecto en LCMO(0.5). Este valor se puede relacionar con el cociente de los valores inicial y final de la magnetización medida sin la perturbación (M_i y M_f en la figura 3.12). Realizaremos esta estimación a 170 K, que es la única temperatura a la que

observamos cambios apreciables. Con los datos de la figura obtenemos $f_f/f_i \approx 1.10$, o sea un incremento de un 10 % luego de la aplicación de $H = 6$ T. Suponiendo que la dependencia de $f(H)$ es aproximadamente lineal, la fracción FM se incrementa menos de un 2 % por Tesla.

En este punto debemos recordar que el LCMO(0.5) presenta un estado de orden de carga robusto a baja temperatura. Esto último es evidente en muestras de tamaño de grano grande en las que se puede llegar a obtener un estado CO casi homogéneo⁵. Además, como se ve en la figura 3.9, las relajaciones en LCMO(0.5) siempre son hacia un estado de alta resistencia, lo que indica una reducción de la fase FM en favor de la CO. Es por esto que parece razonable que el proceso de “hacer crecer” la fase FM mediante la aplicación de un campo magnético pueda ser un proceso más difícil en este compuesto que en LPCMO(0.3), el cual es FM homogéneo a baja temperatura.

Dada esta característica, proponemos una forma alternativa para estudiar el efecto del campo magnético usando la tendencia natural del LCMO(0.5) hacia el estado CO, esta es utilizar el modo FC.

En el modo FC, la muestra se enfría hasta la temperatura a la que se va a realizar la medición en un campo H_{FC} del orden de 1T. Al llegar a la temperatura deseada, se aplican pulsos “negativos” de campo magnético sobre el H_{FC} de base, reduciendo el campo magnético a $H_{ap} < H_{FC}$ y volviendo luego al H_{FC} . Este experimento es análogo al realizado en modo ZFC, sólo que la perturbación está dada por $\Delta H = H_{FC} - H_{ap}$. En este caso esperamos que el compuesto guarde memoria del valor de ΔH en el crecimiento de zonas no FM al reducir el campo de base H_{FC} . En la figura 3.13 se muestran mediciones de resistencia eléctrica en función del tiempo para experimentos FC en los tres rangos en los que la SF muestra características distintas.

Las mediciones muestran características similares en los tres rangos estudiados, sin embargo, el efecto en modo FC es opuesto al observado en modo ZFC.

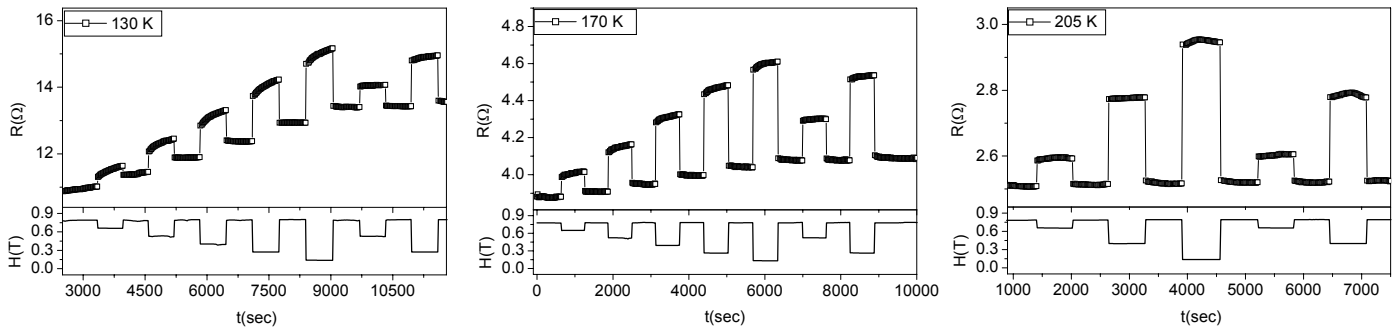


Figura 3.13: Resistencia en función del tiempo durante la aplicación de pulsos de campo magnético en modo FC a $T=130, 170$ y 205 K.

En el rango de SF fuerte ($T=130$ K), hay un efecto análogo al observado en el modo ZFC. La resistencia de campo base (H_{FC} , que es el equivalente del campo cero en el modo ZFC), se incrementa luego de la aplicación de valores crecientes de ΔH , indicando un aumento de la fase aislante inducido por la reducción del campo magnético en cada pulso. Por simple observación podemos ver que el cambio producido es mucho mayor que el que se observaba en el modo ZFC a 170 K (temperatura a la que el efecto era más notorio). Esto último es consistente con el hecho de que la medición se realiza en el rango en el cual el compuesto presenta un estado de CO (aislante) muy fuerte. De los datos de la figura se obtiene que el cambio en la resistencia en este modo es del orden del 40% /Tesla.

Un efecto similar pero menos marcado se observa en el rango de SF intermedia ($T=170$ K), en donde el cambio de la resistencia es de aproximadamente el 10% /Tesla.

En el rango de SF débil ($T=205$ K) no se observa ningún efecto más que el de alineación relativa de espines y dominios ya que el comportamiento frente a este experimento es reversible.

Al igual que en el modo ZFC, una vez que se aplica una perturbación ΔH máxima, no se producen cambios si posteriormente se aplica una perturbación menor como se ve claramente en la figura 3.13 para $T = 130$ y 170 K.

Realizando el experimento en modo FC se obtienen cambios más notorios que en el modo ZFC, lo que implica una respuesta más sensitiva a cambios en el campo magnético. Esto es esperable ya que en el modo FC se utiliza la tendencia natural del compuesto LCMO(0.5) hacia un estado mayormente CO. Las mediciones de magnetización confirman este resultado como se muestra en la figura 3.14.

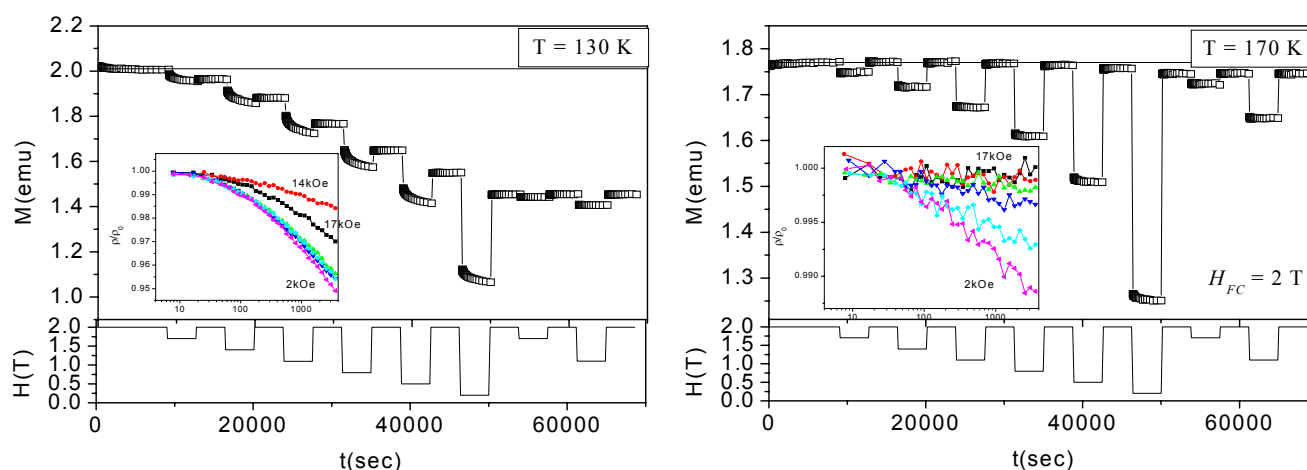


Figura 3.14: Magnetización en función del tiempo durante la aplicación de pulsos de campo magnético en modo FC a $T=130$ y 170 K.

Las mediciones de magnetización evidencian una reducción de la fase FM luego de disminuir el estímulo, esto puede asegurarse porque durante la aplicación de los ΔH , se observan relajaciones similares a las observadas en el modo ZFC pero en este caso mostrando una reducción de la magnetización, lo que está asociado a un aumento de la fracción relativa de CO (ver inset de la figura 3.14). Este resultado es consistente con el aumento de resistencia que se observa en la figura 3.13. El efecto ocurre en los rangos de SF fuerte ($T=130$ K) y SF intermedia ($T=170$ K), mientras que para la SF débil la magnetización es reversible (no mostrado) al igual que la resistencia (figura 3.13).

A partir de los datos de la figura 3.14, se obtiene que el cambio en la fracción FM es de casi el 30 % luego de aplicar un ΔH de 1.8 T, lo que implica que $\Delta f/\Delta H \approx 16\%/T$, casi 10 veces mayor que lo observado en modo ZFC a 170 K. Este valor puede verificarse a través de las mediciones de resistividad utilizando la teoría de medio

efectivo (GEM, ecuación (3.2)) para obtener f a partir de las mediciones de transporte eléctrico. Siguiendo ese procedimiento se llega a $\Delta f/\Delta H \approx 14\%/T$, levemente menor que el valor hallado utilizando mediciones de magnetización.

Un análisis más fino de las mediciones en modo FC a 130 K muestra que cada vez que el campo vuelve a H_{FC} , la resistividad tiene una dependencia temporal (figura 3.15). Los cambios son pequeños, por lo que no son visibles en las mediciones de M pero sí en las de r debido al carácter percolativo del transporte en LCMO(0.5).

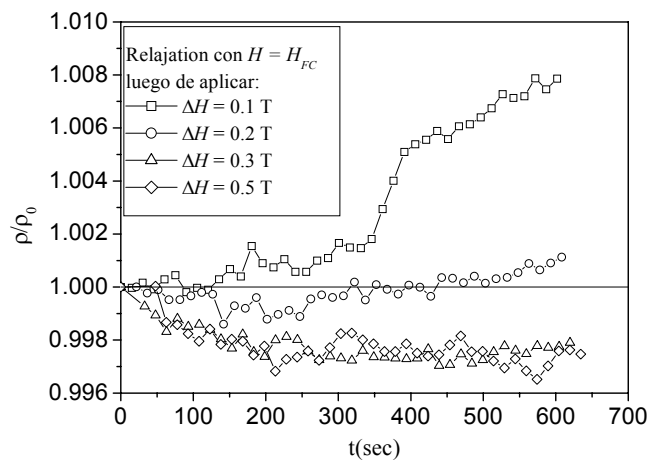


Figura 3.15: Resistividad en función del tiempo medida con H_{FC} luego de aplicar $\Delta H = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.5 T. Es evidente la existencia de un estado de equilibrio luego de aplicar $\Delta H = 0.2$ T ya que la relajación se reduce notablemente.

Luego de reducir el campo en $\Delta H = 0.1$ T, se observa una relajación hacia un incremento de la resistencia. Luego de aplicar un $\Delta H = 0.2$ T, el sistema parece dejar de relajarse y si se aplica un ΔH mayor, la resistencia disminuye en función del tiempo. Este último resultado indica el valor ΔH crítico por encima del cual la dinámica de las fases en coexistencia cambia de comportamiento. Luego de aplicar un $\Delta H < 0.2$ T el sistema se relaja hacia un estado más aislante, lo que indica que el crecimiento de la fase CO aún no alcanza a llevar al sistema al equilibrio. Para $\Delta H > 0.2$ T, la relajación se invierte indicando que el crecimiento inducido de la fracción relativa de fase CO superó el valor de equilibrio. Estos resultados marcan la existencia de un valor de equilibrio para la

fracción relativa FM (o CO) que depende del valor de H_{FC} y que es superado luego de la aplicación de ΔH crítico (≈ 0.2 T).

Los resultados obtenidos en ambos modos pueden resumirse en el siguiente diagrama de fases (figura 3.16) en donde de blanco a gris oscuro se simboliza un efecto de memoria creciente.

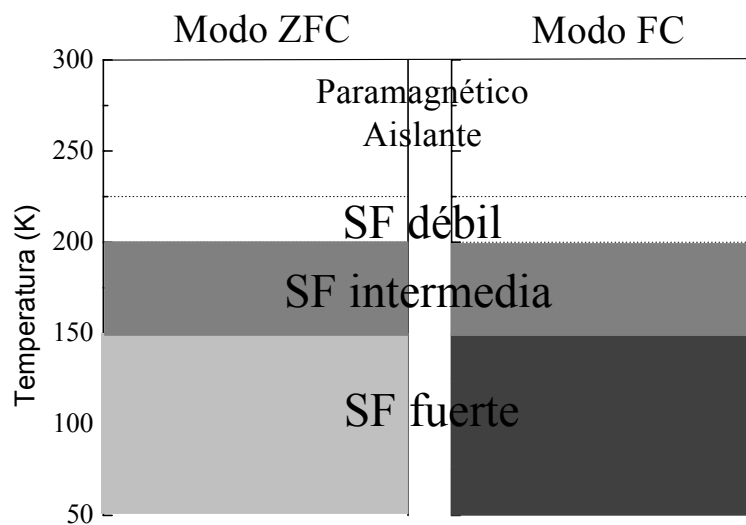


Figura 3.16: Diagrama de fases para experimentos en modo ZFC y FC. De blanco a gris oscuro se simboliza un efecto de memoria creciente.

En el rango de SF débil, ambos métodos dan un efecto de memoria despreciable. Esto está relacionado con el hecho de que por encima de 200 K, el compuesto presenta una separación de fases que no está caracterizada por diferencias estructurales^{6, 7, 8} por lo que en ese rango la fase FM puede crecer libremente sobre la paramagnética aislante.

En el rango de SF intermedia, el efecto es moderado para ambos métodos, lo cual indica la existencia de algún tipo de barreras de energía en las interfases. Sin embargo hay que notar que el efecto es comparativamente mayor en modo FC lo cual está sin duda relacionado con que en este modo se aprovecha la tendencia que tiene el LCMO(0.5) hacia un estado CO preponderante.

En el rango de SF fuerte, un campo menor que 1 T no puede provocar el crecimiento apreciable de la fase FM en modo ZFC por lo que no es esperable que haya memoria, mientras que en modo FC el efecto es más notorio que en el rango de SF intermedia, dado que el CO es más estable a baja temperatura.

CONCLUSIONES

Presentamos un modelo para explicar el crecimiento de la fase FM inducido por la aplicación de campos magnéticos moderados, efecto responsable de la MR de bajo campo en manganitas con separación de fases.

Nuestros resultados indican que podemos obtener muestras de LCMO(0.5) con distintas MR de baja temperatura controlando la cantidad relativa de fase FM que éstas tienen en ausencia de campo aplicado. La cantidad relativa de fase FM puede controlarse a través del tamaño de grano cerámico⁵, por lo que con distintos tratamientos térmicos, se puede tener un control de la MR en muestras de LCMO(0.5).

El análisis de los resultados muestra el juego entre la fracción FM de baja temperatura y α_f , en particular indica que el crecimiento de la fase FM se produce a través de la interfases de las fases en coexistencia y que en LCMO(0.5) la fase FM se distribuye en forma de filamentos.

Posteriormente, hicimos un estudio de la influencia que tienen las variaciones de campo magnético durante tiempos cortos (del orden de los minutos) sobre las propiedades del LCMO(0.5). Vimos que el compuesto tiene la capacidad de retener las variaciones de campo magnético aplicado en el cambio de la fracción relativa de alguna de las fases en coexistencia. Este análisis se hizo en todo el rango en que el compuesto presenta SF y a través de dos protocolos complementarios.

En el modo ZFC, el efecto de memoria sólo es notorio a 170 K, perteneciente al rango de SF intermedia, sin embargo el efecto es mucho menos significativo que en otros compuestos como por ejemplo LPCMO(0.3)¹¹. En el rango de SF débil, la fracción FM puede crecer sobre la paramagnética aislante pero al remover el estímulo, el sistema vuelve a su estado inicial. En el rango de SF fuerte, la fracción FM no crece

en campos moderados debido al confinamiento estructural a que está sometida dadas las diferencias de estructura de las fases que coexisten⁶.

La aplicación de pulsos en modo FC, resulta en una gran reducción de la magnetización o un aumento equivalente en la resistividad al regresar a H_{FC} . El cambio observado en este modo está relacionado con el incremento de la fase CO durante la reducción temporal del campo magnético. El campo H_{FC} fuerza el estado FM en regiones que de otra manera serían CO, el subsiguiente regreso a H_{FC} resulta en un efecto similar al que ocurre con la fase FM en el modo ZFC.

Ambos modos muestran características comunes, el efecto de memoria relacionado con cambios en las fracciones relativas de las fases en coexistencia, es persistente luego de que la perturbación (incremento de H en el modo ZFC, reducción de H en el modo FC) es apagado y sólo se puede modificar si se aplica una perturbación mayor posterior (ver figuras 3.12, 3.13 y 3.14). En ambos procedimientos observamos efectos de alineación y crecimiento. Nuestro argumento es que el crecimiento de la fase FM en el modo ZFC y de la fase CO en modo FC son los responsables del efecto de memoria. Debido a esto, si aplicamos una perturbación menor que la máxima aplicada, sólo es esperable que haya efectos de alineación, como puede verse que ocurre en las figuras 3.12 a 3.14.

Utilizando las mediciones de magnetización y resistividad vimos que el cambio relativo de la fase FM en los rangos en que es más notorio, resulta: 2%/T a 170 K para el modo ZFC y $\approx 15\%/T$ a 130 K en modo FC. El hecho de que los efectos sean más significativos en modo FC y que para este método los cambios se encuentren optimizados por debajo de $T_{CO} = 150$ K, es consistente con la tendencia del LCMO(0.5) a tener una fase CO preponderante. Por otro lado es esperable que el efecto en modo ZFC sea notorio en un rango de temperatura en el que la fase CO no sea tan estable.

En resumen, observamos un efecto persistente que puede ser utilizado como memoria analógica de campos magnéticos previamente aplicados. El efecto está relacionado con el crecimiento de las fases FM o CO según el procedimiento realizado (ZFC o FC) y puede darse debido a la coexistencia intrínseca de ambas fases en el

compuesto LCMO(0.5) y al carácter dinámico de dicha coexistencia. Vimos también que el efecto cambia en distintos rangos de temperatura de acuerdo a los distintos regímenes de la SF, para lo cual la previa caracterización de la respuesta del sistema a la aplicación de campos magnéticos³ resultó de gran utilidad.

Encontramos que el procedimiento FC es más adecuado que el ZFC para el compuesto LCMO(0.5), ya que con el primero se observan cambios mayores en M y en ρ para variaciones en H del mismo orden de magnitud. Obtuvimos también que el efecto se optimiza en el rango en que la fase CO es más fuerte.

¹ E. Dagotto y col., Phys. Rep. 344, 1 (2001).

² F. Parisi y col., Phys. Rev. B 63, 144419 (2001).

³ R. S. Freitas y col., Phys. Rev. B 65, 140403 (2001).

⁴ P. Schiffer y col., Phys. Rev. Lett. 75, 3336 (1995).

⁵ P. Levy y col., Phys. Rev. B 62, 6437 (2000).

⁶ Q. Huang y col., Phys. Rev. B 61, 8895 (2000).

⁷ R. Mahendiran y col., Sol. State Comm 111, 525 (1999).

⁸ T. A. Tyson y col., Phys. Rev. B 70, 24410 (2004).

⁹ A. Gupta y col., Phys. Rev. B, 54, R15629 (1996).

¹⁰ D. S. McLachlan, J. Phys C 20 (1987).

¹¹ P. Levy y col., Phys. Rev. B 65, 140401 (2002).

¹² P. Levy y col., J. Mag. and Mag. Mat. 258, 293 (2003).

Capítulo 4

Efecto de los ciclados térmicos y comportamiento dinámico en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

En este capítulo estudiaremos el efecto que se produce al ciclar térmicamente a baja temperatura a manganitas policristalinas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, compuestos que presentan SF en distintos rangos de temperatura y atraviesan transiciones de fase estructurales a 150 y 200 K el primero y a 225 K el segundo. En ambos sistemas, el efecto de cada ciclado térmico se evidencia en un aumento sistemático de la resistividad eléctrica y una reducción sistemática de la magnetización, independientemente del estado que parece ser más estable a baja temperatura para cada uno (CO para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y FM para $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$), lo cual podría estar relacionado con un incremento en la fracción relativa de la fase aislante. El efecto es similar al observado en otras manganitas^{1,2}.

Nuestros resultados indican que el crecimiento y coexistencia de fases con distintas estructuras puede dar lugar a tensiones y deformaciones que resultan en la irreversibilidad observada. Los cambios inducidos por los ciclados térmicos pueden inhibirse parcialmente mediante la aplicación de campos magnéticos moderados y presión hidrostática.

Presentamos un modelo fenomenológico basado en que el crecimiento de la fase aislante es disparado por un mecanismo a nivel de la interfase FM – CO.

Estudiamos también relajaciones isotérmicas de la resistividad para profundizar en el entendimiento de la estabilidad de las fases que coexisten.

INTRODUCCIÓN

En diversas manganitas que presentan separación de fases se ha observado la existencia de transiciones de fase relacionadas con cambios estructurales.

En $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO(0.5)), Radaelli y col.³ observaron que junto con las transiciones magnéticas que presenta el compuesto, ocurren cambios estructurales atribuidos a distorsiones Jahn – Teller de los octaedros de MnO_6 . Huang y col.⁴, por su parte, mostraron evidencias directas del carácter estructural de las transiciones de fase que ocurren en el compuesto por medio de difracción de neutrones complementada con mediciones de transporte eléctrico y magnetización.

El compuesto $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ pertenece a la familia $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LPCMO(y)), la cual ha sido ampliamente estudiada desde el trabajo de Uehara y col.⁵. Es sabido que esa serie tiene una clara tendencia a formar estados caracterizados por la coexistencia submicrométrica de fases FM y CO, en particular, se ha mostrado que el sistema atraviesa transiciones estructurales⁶ similares a las descritas para LCMO(0.5). Podzorov y col.⁷ realizaron un estudio en donde sugieren que el crecimiento del CO en este sistema está dominado por las deformaciones en una transición similar a las transformaciones martensíticas ya que el tamaño de grano cerámico afecta significativamente la cantidad relativa de las fases que coexisten a baja temperatura.

En $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, el cual presenta características similares al LCMO(0.5), Ritter y col.⁸ observaron una contracción en el volumen de la celda unidad que resulta irreversible luego de ciclar térmicamente la muestra entre 300 y 20 K y es reproducible, lo que indica que las muestras tienen memoria de la historia térmica.

Posteriormente, algunos estudios en manganitas con SF mostraron la existencia de un comportamiento irreversible de las propiedades eléctricas y magnéticas frente a la realización de ciclados térmicos entre temperatura ambiente y una dada (baja) temperatura, evidenciados en un aumento de la resistividad y una reducción de la magnetización en los rangos de temperatura en que el sistema presenta coexistencia de fases. En orden de aparición, Run-Wei Li y col. observaron la reducción de un salto que presenta la magnetización por debajo de 80 K en LCMO(0.5)⁹, R. Mahendiran y col.^{1,2}

observaron que la resistividad de baja temperatura de compuestos de la serie $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ se incrementa al someter la muestra a repetidos ciclados térmicos. El grupo de Raveau también observó este efecto en manganitas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ¹⁰ en las que se sustituye el Mn por Cr, además de variarse el radio medio del ion en el sitio A. Finalmente S. K. Hasanain y col. observaron mediante mediciones de susceptibilidad AC que el sistema LCMO(0.5) se vuelve menos FM al ciclarlo térmicamente por debajo de 300 K¹¹.

Exceptuando las referencias 9 y 11, los demás compuestos no corresponden a manganitas “clásicas”, en el sentido de que se sustituye químicamente en el sitio del Mn para lograr observar los resultados anómalos. La diversidad de compuestos en que se observa el efecto, sugiere que aunque el tema no haya sido extensamente estudiado, es un problema inherente a muchas manganitas, en particular a las que tienen separación de fases.

Los autores de todos estos grupos, sugieren que esta irreversibilidad se origina en las distorsiones presentes en la interfase entre las fases FM y CO que coexisten, cada vez que la muestra es ciclada. Este comportamiento tiene características similares al que se observa en transformaciones martensíticas, en las que el crecimiento de la fase martensítica ocurre dentro de una matriz con otra estructura creando defectos en las interfases. Estas transformaciones ocurren en un rango de temperaturas definido y llevan asociadas fuertes tensiones entre la matriz original y la fase nueva. Como característica particular, la martensita crece siempre en las mismas regiones del material y los bordes de grano constituyen una barrera para su crecimiento.

Recientemente se han encontrado otros sistemas que muestran las mismas anomalías. En los compuestos de $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x})$, se ha observado un efecto relacionado con cambios estructurales irreversibles cuando la muestra es ciclada a través de una transformación de tipo martensítica¹².

En este capítulo analizaremos el efecto que producen los ciclados térmicos repetidos en dos manganitas prototípicas que presentan SF, LCMO(0.5) y LPCMO(0.3). Estos sistemas han sido ampliamente estudiados en los últimos años pero no se suele hacer mención del efecto que describiremos en este capítulo.

PARTE EXPERIMENTAL

Para esta parte del trabajo utilizamos muestras policristalinas de LCMO(0.5) y de LPCMO(0.3) crecidas por el método de Liquid Mix. El tamaño de grano cerámico, el cual fue controlado a través de tratamientos térmicos posteriores a la síntesis, es de 250 a 950 nm para LCMO(0.5) y de 2 μm para LPCMO(0.3).

Realizamos mediciones de resistividad eléctrica a cuatro terminales para temperaturas en el rango de 30 a 300 K y mediciones de magnetización en un magnetómetro de extracción PPMS marca Quantum Design entre 2 y 300 K. Ambas magnitudes fueron medidas en sistemas que permiten la aplicación de campos magnéticos (< 1 T en el caso de resistividad y < 9 T en el caso de magnetización).

Realizamos también mediciones de resistividad bajo la aplicación de presión hidrostática en colaboración con G. Garbarino y C. Acha del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la FCEN, UBA.

Los ciclados térmicos consisten en enfriar la muestra desde temperatura ambiente hasta una $T_{\text{min}} \approx 20$ K a una velocidad de 2K/min para el caso de las mediciones de r y $T_{\text{min}} \approx 2$ K a 1 K/min para las de magnetización. Luego de llegar a T_{min} se calienta al sistema hasta temperatura ambiente. El siguiente ciclado se realiza con los mismos parámetros.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

EFEECTO DE LOS CICLADOS TÉRMICOS

En la figura 4.1(a) se muestran mediciones consecutivas de resistividad y magnetización para una muestra de LCMO(0.5) con tamaño de grano de 450 nm. Luego de realizar un ciclado térmico entre 300 y 30 K, la resistividad de baja temperatura se incrementa aproximadamente 1 ó 2 Ωcm por ciclo. Es notorio que por encima de 200 K, ρ no se modifica con los ciclados térmicos. El incremento en la resistividad en el rango en que el compuesto presenta SF sugiere que la fracción relativa de las fases que coexisten cambia cada vez que la muestra es sometida a un ciclado térmico. Vemos también que la magnetización medida con un campo bajo ($H = 20$ Oe) decrece al

realizar los ciclados térmicos, confirmando que lo que ocurre es una reducción de la fracción FM relativa. Cabe mencionar que si aplicamos un campo magnético ≥ 1 T en modo FC durante la medición, no se observan los cambios de la figura 4.1(a). Debemos remarcar además que el cambio porcentual en la magnetización es mucho menor que el que se observa en la resistividad, como es evidente en la figura. Esto se debe a que ρ está mayormente determinada por el carácter percolativo de f , entonces pequeños cambios en su valor pueden suprimir “caminos” a través de la muestra produciendo grandes cambios en la resistividad pero no en M , la cual es una medida en volumen de f . Descartamos que el efecto se deba a rupturas macroscópicas en las muestras debido a contracciones o dilataciones durante el ciclado, ya que en ese caso no debería haber un cambio en la magnetización que es una propiedad de volumen y además el cambio en la resistividad debería ser igual a toda temperatura.

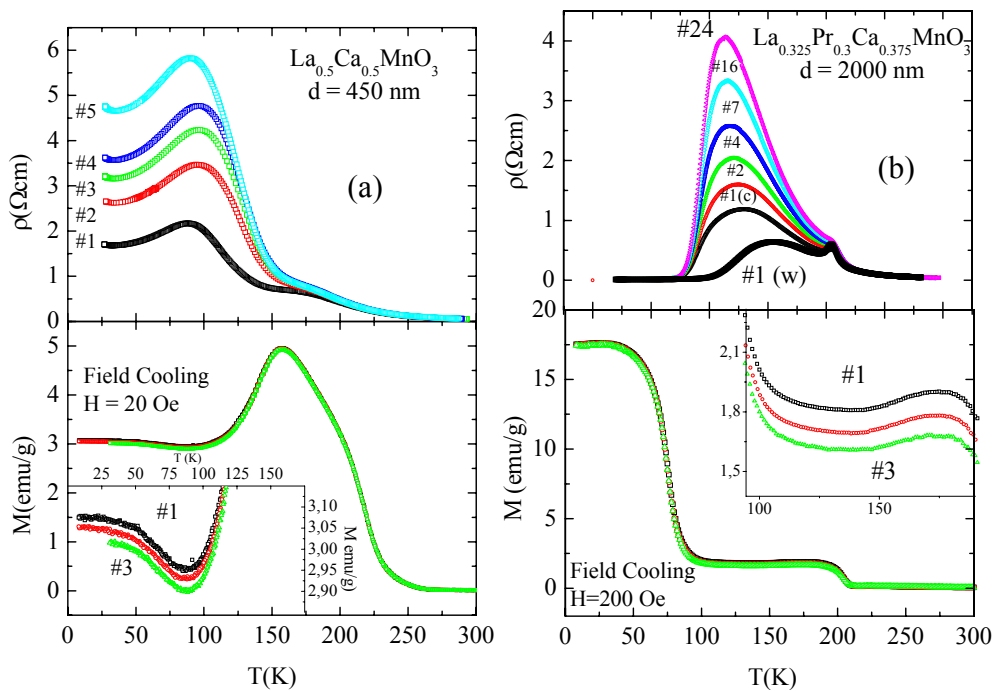


Figura 4.1: Mediciones consecutivas de ρ y M en función de la temperatura para (a) LCMO(0.5) (tamaño de grano ≈ 450 nm) y (b) LPCMO(0.3). Luego de cada ciclado, la muestra fue calentada hasta temperatura ambiente. Las mediciones fueron realizadas a 2 K/min. (ρ) y 1 K/min. (M).

Un efecto similar se obtiene en LPCMO(0.3), como se muestra en la figura 4.1(b) que ocurre en el rango $90 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$. Está claro que la SF es distinta en estos compuestos y esta diferencia se refleja en los distintos rangos en que cada sistema es irreversible. Es importante notar que sólo en el rango en que hay SF se observan cambios en las propiedades medidas. Por ejemplo por debajo de 90 K en que el sistema es FM homogéneo⁵, no se observa el incremento en la resistividad, descartando que haya algún efecto relacionado con defectos macroscópicos en las muestras en estudio. Del mismo modo que ocurría para LCMO(0.5) en el rango de alta temperatura en que ambos sistemas son paramagnéticos homogéneos, las propiedades tampoco se ven afectadas.

En principio, es esperable que la coexistencia de dos fases con estructuras diferentes origine tensiones localizadas en las interfases al ocurrir las transiciones¹³, de manera similar a lo que ocurre en transformaciones martensíticas. Según Podzorov y col.⁷, la física de la transformación al estado CO está dominada por la capacidad de acomodar deformaciones inducidas por la nucleación de nuevas regiones en la matriz original. Además, si el estado de SF está relacionado con que las fases CO y FM posean energías similares, es razonable que pequeñas perturbaciones locales pueden afectar a la fracción relativa de las fases en coexistencia.

Notablemente, el efecto de los ciclados térmicos en ambos compuestos produce una reducción de la cantidad de fase FM, más allá de que el LCMO(0.5) posee una fase CO preponderante a baja temperatura y el LPCMO(0.3) es FM homogéneo en ese rango. Esto indica que los varios cruces por las transiciones estructurales, inducen en los dos casos defectos que estabilizan regiones no FM.

A través de este mecanismo es posible seguir la historia térmica de la muestra medida, un comportamiento que nos recuerda al que se observan en compuestos con memoria de forma¹⁴, por lo que parece adecuada la imagen de que su origen es estructural.

Para profundizar en el entendimiento de este efecto, realizamos mediciones bajo la aplicación de campos magnéticos y presión hidrostática (P) durante los distintos ciclados térmicos, ya que ambas perturbaciones tienden a estabilizar regiones FM. El

campo magnético actúa sobre los iones de Mn alineando su momento magnético, lo cual mejora el transporte de los portadores entre Mn adyacentes¹⁵, además de inducir un aumento en la fracción FM relativa en algunas manganitas¹⁶ en determinados rangos de temperatura que dependen del compuesto. La presión hidrostática, por su parte, tiende a inhibir las distorsiones de la unión Mn-O-Mn que localizan a los portadores¹⁷.

Realizamos ciclados térmicos en presencia de $H = 0.6$ T ó $P = 10$ kbar en ambos compuestos y observamos que el incremento en ρ (disminución en M), se hace despreciable si se lo compara con el que se obtiene en ausencia de perturbaciones externas.

En la figura 4.2 se muestra la resistividad de baja temperatura de dos muestras de LCMO(0.5) en función del número de ciclo, incluyendo aquellos en los cuáles se aplicaron $H = 0.6$ T (fig. 4.2(a)) ó $P = 10$ kbar (fig. 4.2(b)).

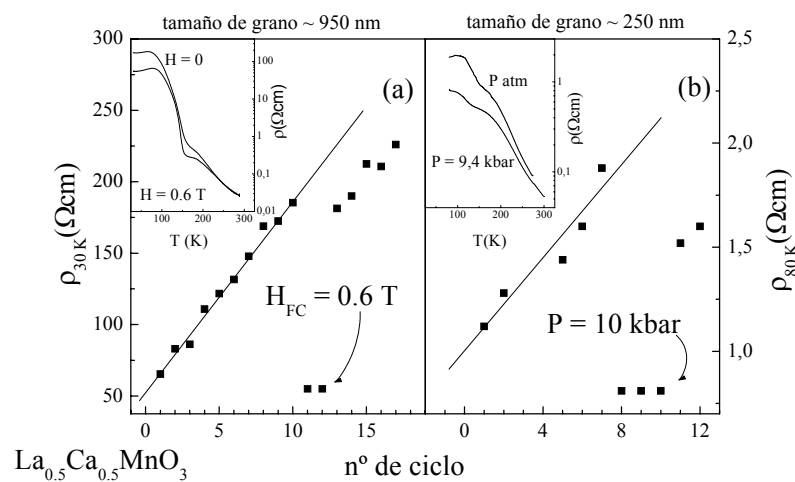


Figura 4.2: (a) $\rho(30\text{ K})$ vs. nº de ciclo, mostrando el efecto de H en LCMO(0.5). Inset: ρ vs. T con $H = 0$ y 0.6 T al enfriar. (b) $\rho(80\text{ K})$ vs. nº de ciclo, aplicando P en LCMO(0.5). Inset: ρ vs. T bajo presión atmosférica y con $P = 10$ kbar al enfriar.

El campo magnético inhibe el crecimiento de la resistividad de baja temperatura si es aplicado durante un ciclado, pero el efecto se recupera si se realizan luego ciclados con $H = 0$. En ese punto, el crecimiento de r comienza desde aproximadamente el mismo valor que tenía antes de la aplicación del campo magnético. Por otro lado, la aplicación de $P = 10$ kbar, tiene un efecto más significativo, ya que permite borrar el

efecto de ciclados térmicos realizados previamente, como se ve en la figura 4.2(b). Esta marcada diferencia, sugiere fuertemente que el origen de la irreversibilidad tiene carácter estructural, dado que el efecto de la presión hidrostática en manganitas es el de reducir las distorsiones en los ángulos de las uniones Mn – O – Mn, favoreciendo al estado FM¹⁷.

La figura 4.3 presenta experimentos análogos en LPCMO(0.3). El resultado es similar al del LCMO(0.5), la diferencia más notoria entre ambos aparece al comparar las mediciones bajo presión hidrostática. Para este caso utilizamos el valor de la resistividad en el pico de la curva ρ vs. T (ρ_{MAX}). En el caso de LPCMO(0.3), ρ_{MAX} no se reduce luego de la aplicación de $P = 10$ kbar, aunque el efecto en la dependencia de ρ vs. T es muy marcado (vemos en el inset de la figura 4.3(b) que se llega a borrar toda indicación del CO), sino que continúa creciendo desde un valor levemente mayor produciendo el quiebre que es evidente en la figura.

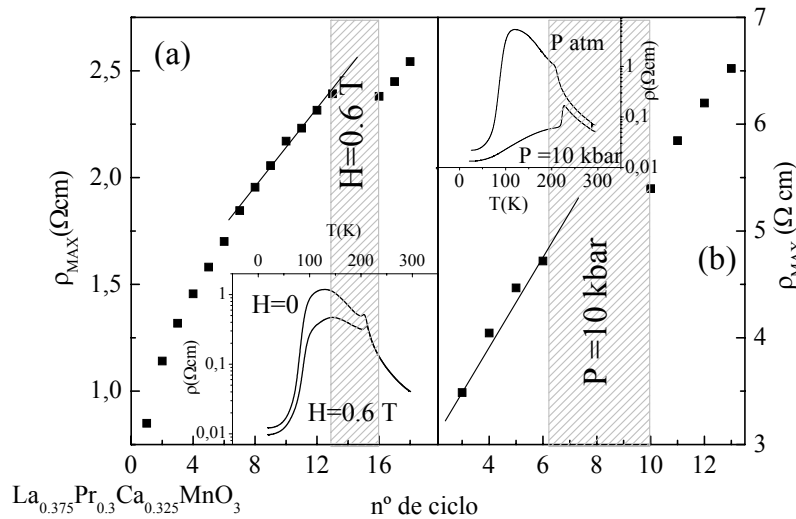


Figura 4.3: (a) ρ_{MAX} vs. n° de ciclo, mostrando el efecto de H en LPCMO(0.3). Inset: ρ vs. T con $H = 0$ y 0.6 T al enfriar. (b) ρ_{MAX} vs. n° de ciclo, aplicando P en LPCMO(0.3). Inset: ρ vs. T bajo presión atmosférica y con $P = 10$ kbar al enfriar.

La forma sorprendente en que la presión hidrostática afecta los resultados en ambos compuestos, indica que el origen del efecto de ciclados térmicos es estructural. Ambos compuestos atraviesan transiciones estructurales^{3, 6} que, de un ciclo a otro,

tienden a favorecer el CO reduciendo la fracción FM. La presión hidrostática inhibe parcialmente el efecto de estas transiciones en LPCMO(0.3) y revierte los cambios en LCMO(0.5), borrando las marcas microestructurales que se originaron en ciclados previos.

Presentaremos ahora un modelo fenomenológico para mostrar que los resultados son consistentes con que el crecimiento se origina con algún tipo de defectos que aparecen en la interfase CO – FM en cada ciclado.

En primer lugar, calculamos la fracción FM a través de la teoría general de medio efectivo (GEM)¹⁸, presentada en el capítulo anterior (ecuación (3.2)). Para obtener f son necesarias las resistividades de las fases FM y CO puras, ρ_{FM} y ρ_{CO} . En el caso de LCMO(0.5), la cantidad relativa de fases en coexistencia puede controlarse a través del tamaño de grano cerámico¹⁹, por lo que en este experimento utilizamos una muestra con tamaño de grano ~ 100 nm para obtener r_{FM} y otra de $\sim 1\mu\text{m}$ para r_{CO} .

Para LPCMO(y), sabemos que la cantidad relativa de fases que coexisten a baja temperatura puede controlarse mediante el dopaje “ y ”⁵. Entonces utilizamos la resistividad de una muestra con $y=0$ como r_{FM} y otra con $y=0.4$ como r_{CO} . En la figura 4.4 mostramos f vs nº de ciclo para muestras de LCMO(0.5) y LPCMO(0.3) obtenida mediante la GEM.

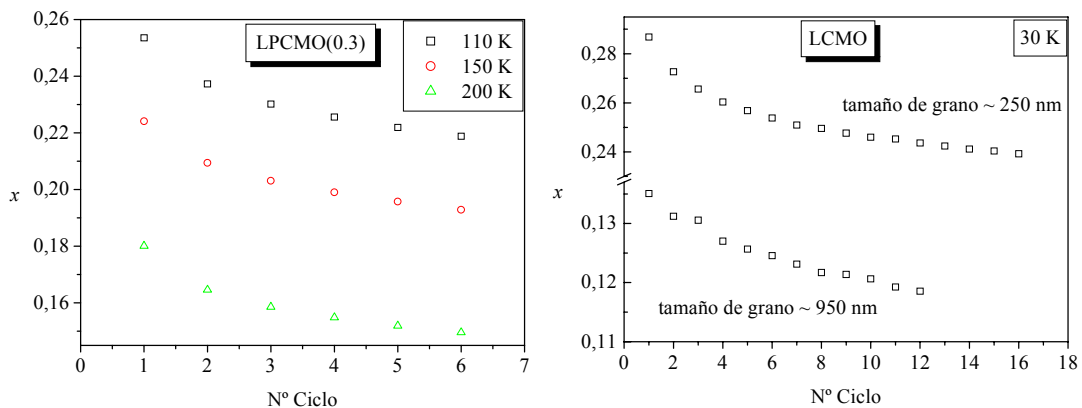


Figura 4.4: Dependencia de la fracción FM (f) con el numero de ciclo a distintas temperaturas indicadas, para muestras de LPCMO(0.3) y LCMO(0.5).

La fracción FM para temperaturas por debajo de 200 K se reduce en ambas muestras en función del número de ciclado. Como detalle a remarcar, vemos que en el caso del LCMO(0.5), el valor asintótico al que tiende f decrece al aumentar el tamaño de grano, indicando que en las muestras con gran tamaño de grano el CO se encuentra relativamente favorecido.

Nuestros resultados indican que los ciclados térmicos provocan una reducción de la fracción FM y un aumento de la fase CO, esto debe ser consecuencia de algún tipo de “marca” que queda en las muestras incluso al calentarlas hasta temperatura ambiente, rango en el cual no hay SF. Para construir nuestro modelo, supondremos que el crecimiento de la fase CO se produce a través de la interfase CO – FM, entonces los centros de nucleación del CO en un ciclado estarán determinados por el tamaño de la interfase en el ciclado anterior.

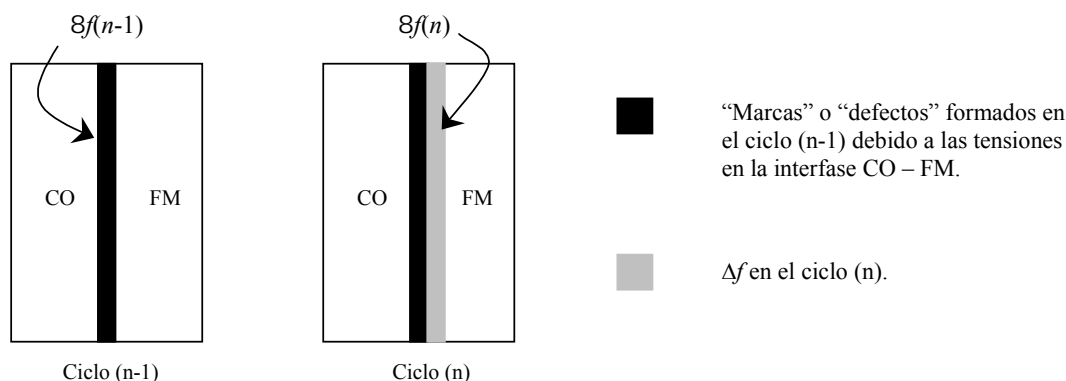


Figura 4.5: Esquema de la variación de la fase FM en dos ciclos consecutivos.

En la figura 4.5 se esquematiza cómo sería la situación en dos ciclos consecutivos: en el ciclo inicial ($n-1$) tenemos coexistencia de fases FM y CO, y en el medio hay una zona tensionada debido a las diferencias estructurales entre ambas fases (en negro). Nuestra hipótesis es que la reducción de la fase FM en el ciclado n ($\Delta f(n)$) va a estar determinada por las “marcas” que quedan en esa zona. Es razonable pensar que el número de “marcas” es proporcional sólo al volumen que estaba distorsionado en el ciclo anterior. Este volumen es $\Delta f(n-1)$ (la reducción de la fase FM respecto del ciclo

anterior) ya que la parte que quedó “dentro” de la zona CO en ciclados previos ya no estaría en contacto con la FM. Esto se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta f(n) = \alpha \Delta f(n-1), \quad (4.1)$$

lo cual nos da una expresión para calcular $f(n)$ en términos de $f(n-1)$ y $f(n-2)$, que puede ser resuelta numéricamente ajustando el valor de α . En la figura 4.5, $\Delta f(n-1)$ se esquematiza en negro y $\Delta f(n)$ en gris para los ciclos $n-1$ y n respectivamente.

En la figura 4.6 mostramos los resultados obtenidos utilizando la ecuación (4.1), para las mediciones de la figura 4.4; los puntos experimentales se presentan para su comparación mostrando el excelente acuerdo con nuestro modelo. Los valores de α obtenidos ($\alpha \sim 0.6 - 0.8$) indican un cambio inicial importante que va reduciéndose al realizar un gran número de ciclados.

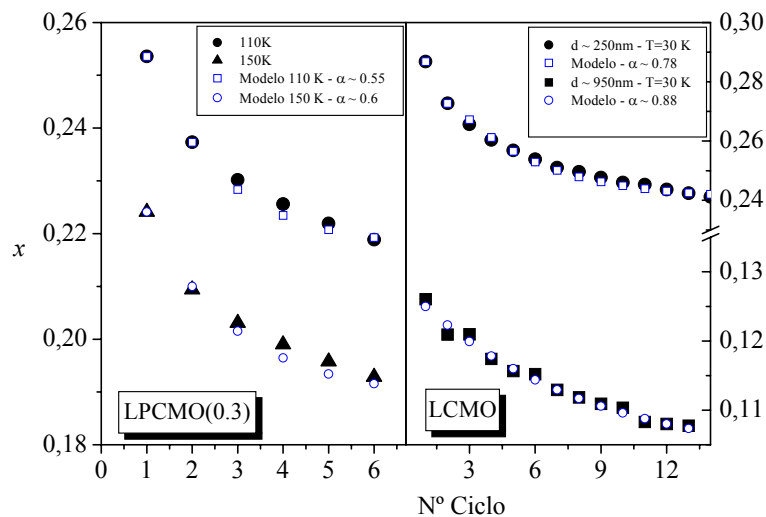


Figura 4.6: Dependencia de f con el número de ciclo a distintas temperaturas, para muestras de LPCMO(0.3) y LCMO(0.5) según nuestro modelo. Los puntos experimentales se agregaron para su comparación.

Nuestros resultados son entonces compatibles con la imagen según la cual el crecimiento de la fase CO de ciclo a ciclo, se produce a través de centros de nucleación que se encuentran en la interfase FM – CO. Por otro lado, es notorio que el valor asintótico de la fracción FM para las dos muestras de LCMO(0.5) presentadas cambia notablemente. En particular, disminuye al aumentar el tamaño de grano cerámico de las

muestras. Analizaremos esto mediante un ajuste de la dependencia de la fracción FM de LCMO(0.5) a 30 K. Siguiendo la hipótesis según la cual el crecimiento de la fase CO al ciclar la muestra se produce a través de la interfase, la ecuación (4.2) se puede pasar al continuo dando lugar a:

$$\frac{dx}{dn}(n) = \alpha \left(\frac{dx}{dn}(n) - \frac{d^2x}{dn^2}(n) \right), \quad (4.2)$$

que, definiendo $g \equiv df/dn$ resulta en

$$\frac{dg}{dn}(n) = -\frac{1-\alpha}{\alpha} g, \quad (4.3)$$

lo cual significa que $g \propto e^{-\lambda n} \Rightarrow f \propto e^{-\lambda n}$ con $\lambda = -(1-\alpha)/\alpha$.

En la figura 4.7 se muestra $f(n)$ para tres muestras de LCMO(0.5) con tamaño de grano de 250, 450 y 950 nm. Los datos experimentales fueron ajustados con una dependencia $f(n) = f_{\infty} + A e^{-\lambda n}$, siendo f_{∞} el valor asintótico de fracción FM.

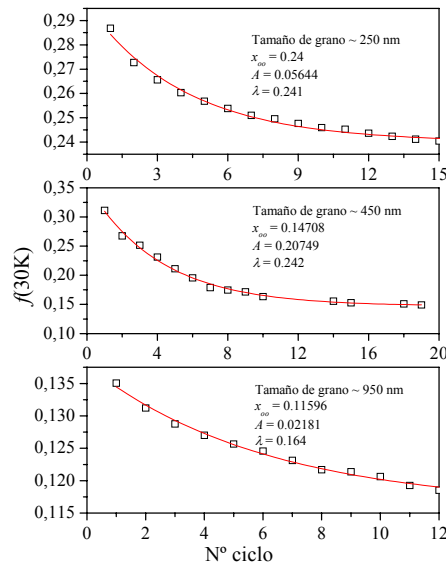


Figura 4.7: Dependencia de f con el número de ciclo a 30 K, para muestras de LCMO(0.5) con tamaños de grano de 250, 450 y 950 nm. Los datos se ajustaron con una dependencia $f(n) = f_{\infty} + A e^{-\lambda n}$.

La asíntota f_{∞} se reduce al aumentar el tamaño de grano cerámico, indicando que la fase CO crece más en muestras con tamaño de grano mayor. Este último resultado es

similar a lo que ocurre en transformaciones martensíticas, en las que el crecimiento de la fase martensítica se encuentra limitado por el tamaño de grano cerámico²⁰.

Hemos establecido que nuestros resultados están de acuerdo con la hipótesis según la cual el efecto de ciclados ocurre a través de la interfase. El hecho de que las transiciones sean irreversibles (efecto de memoria térmico) nos motiva a estudiar si esa irreversibilidad se origina al enfriar o calentar la muestra. Para esto realizamos dos series de ciclados térmicos en los cuales registramos el valor de la resistividad de baja temperatura, el procedimiento fue el siguiente:

Modo 1: 16 ciclados en ausencia de H seguidos de 10 ciclados en los cuales aplicamos un campo $H = 0.6$ T sólo al calentar la muestra y finalmente 5 ciclados sin campo magnético otra vez (figura 4.8).

Modo 2: 12 ciclados con $H = 0.6$ T aplicados al enfriar y calentar la muestra y luego 4 ciclados en los que el campo magnético sólo se aplica al calentar (figura 4.9).

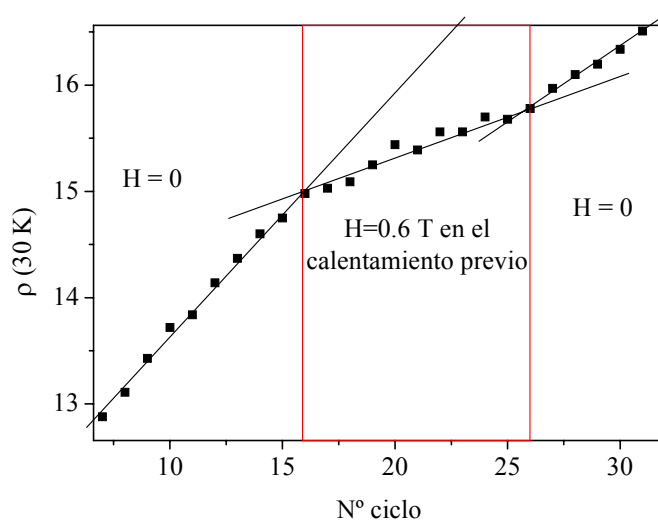


Figura 4.8: Efecto de la aplicación de H en modo 1 (ver texto). Es notoria la reducción del efecto al aplicar un campo en este modo.

Los resultados indican que un campo moderado ~ 0.6 T puede cambiar dramáticamente los efectos inducidos por los ciclados térmicos. La figura 4.8 muestra que el efecto se reduce notablemente si aplicamos el campo magnético sólo en el calentamiento (comparando con mediciones sin la aplicación de campo magnético). La

figura 4.9, por su parte, muestra que el efecto se incrementa de manera importante si, luego de realizar varios ciclados en presencia de campo magnético durante todo el experimento, se realizan ciclados en los cuales el campo sólo se aplica al enfriar. Ambos resultados nos permiten concluir que el efecto ocurre al calentar la muestra, aunque no permiten descartar que el mismo ocurra al enfriarla.

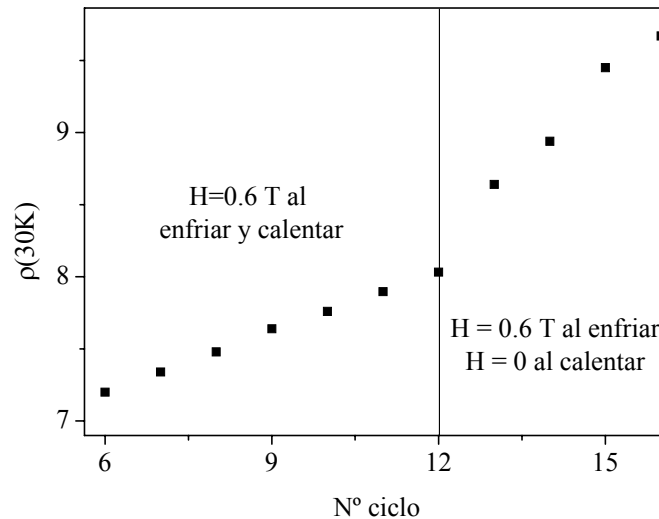


Figura 4.9: Efecto de la aplicación de H en modo 2 (ver texto). En este modo el efecto se incrementa si solo se aplica el campo al enfriar.

Si la memoria de la historia térmica está relacionada, como sugerimos, con “marcas” microestructurales asociadas con tensiones acumuladas en la interfase FM – CO, un tratamiento térmico a alta temperatura debe servir para eliminar el efecto de ciclados previos. En la figura 4.10 mostramos el valor de $\rho(30\text{ K})$ para varios ciclados consecutivos en LCMO(0.5). La fase FM perdida en ciclos previos puede recuperarse notablemente realizando un recocido de la muestra a $T = 500\text{ °C}$ por 10 hs., temperatura mucho menor que las típicas necesarias para la síntesis de las muestras¹⁹.

En la referencia²¹, los autores muestran que con un recocido a 900 °C obtienen un resultado similar. Sin embargo hay que tener en cuenta que esa temperatura es muy cercana a los $\sim 1000\text{ °C}$ a los que se suelen sintetizar las muestras y es probable que en ese caso se estén produciendo variaciones no deseadas que afectan a las propiedades del material, como el tamaño de grano cerámico¹⁹ o el grado de oxigenación de las

muestras²². Del experimento realizado, concluimos que es posible “relajar” las tensiones que provocan el efecto de ciclados realizando un recocido de la muestra a temperatura intermedia.

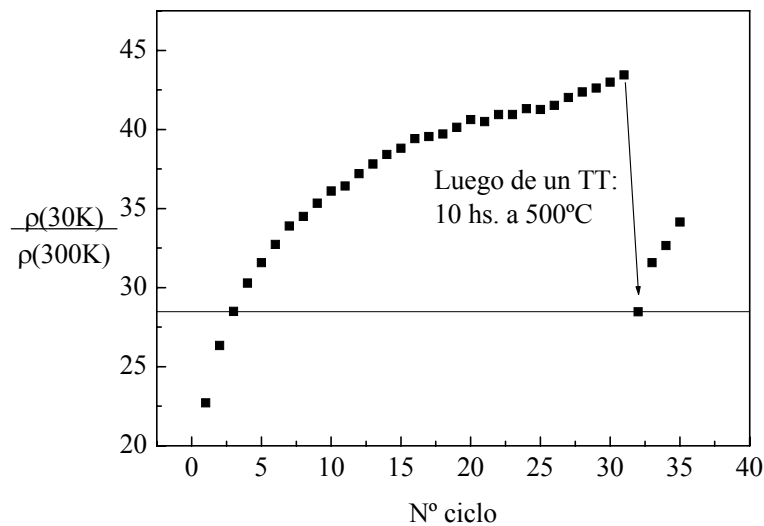


Figura 4.10: $\rho(30\text{ K})$ en función del número de ciclado. Se indica el instante en que se realizó un ciclado térmico a 500 °C y su efecto posterior.

COMPORTAMIENTO DINÁMICO

El comportamiento del LCMO(0.5) indica el carácter metaestable de la fase FM en el sistema, sin embargo, su valor asintótico luego de varios ciclados sugiere que el estado de SF es el estado de equilibrio. Analizaremos el comportamiento isotérmico del compuesto para establecer una relación con el efecto de ciclados.

En la figura 4.11 mostramos tres ciclados térmicos consecutivos, el primero y el tercero fueron realizados a 2 K/min . En el segundo, se realizaron varias mediciones de relajación isotérmica intercaladas en el ciclado, como se ve en el gráfico. La curva que incluye relajaciones llega a un valor de resistividad de baja temperatura mayor a la que hubiera correspondido a un ciclado normal (si observamos la figura 4.1(a) en la cual se estudia la misma muestra, la variación en la resistividad de baja temperatura dada por un ciclado térmico es del orden de $2\ \Omega\text{cm}$ mientras que aquí es de aproximadamente 6

Ωcm). Sin embargo, el valor de $\rho(30\text{ K})$ del segundo ciclado no queda “guardado” en la memoria de la muestra, ya que su valor se reduce en el tercer ciclado. Si analizamos la diferencia de $\rho(30\text{ K})$ entre el primero y el tercer ciclado, vemos que es del orden del doble de la variación que se observa para la misma muestra en la figura 4.1(a).

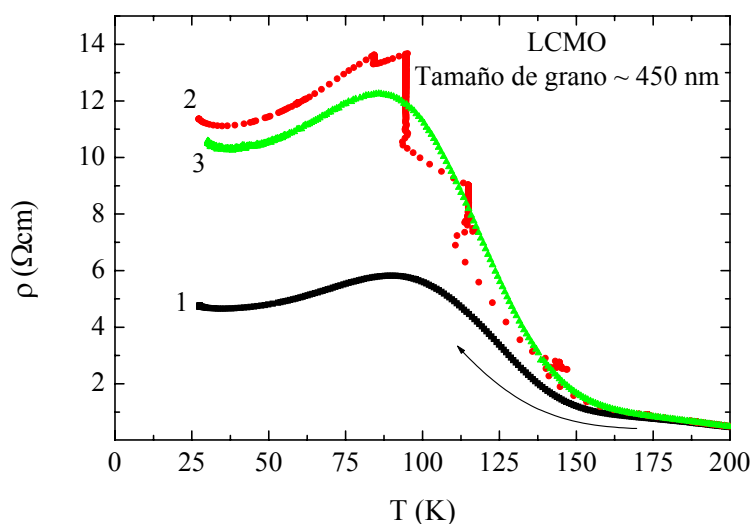


Figura 4.11: ρ vs T para una muestra de LCMO ($t_g \sim 450\text{ nm}$) en ciclados consecutivos. En el ciclado 2 se realizaron relajaciones temporales, sin embargo la variación de $\rho(30\text{ K})$ es consistente con la que se espera luego de dos ciclos normales, borrándose toda memoria de las relajaciones ocurridas.

Este último resultado muestra que las “marcas” que quedan en el material, se producen al atravesar rápidamente las temperaturas de las transiciones de fase y no cuando se deja relajar al sistema.

Las relajaciones evidencian el carácter metaestable de alguna fracción de la fase FM que coexiste con la CO. En la figura 4.12 se presenta la resistividad en función del tiempo medida a varias temperaturas, normalizada a su valor inicial (ρ_0) para una muestra de LCMO(0.5) ($d \sim 450\text{ nm}$).

Vemos que la resistividad aumenta en el rango en el que el sistema presenta separación de fases indicando una disminución de la fracción FM metálica en función del tiempo. Las relajaciones se muestran en escala logarítmica sin indicación de una posible saturación en los tiempos de laboratorio.

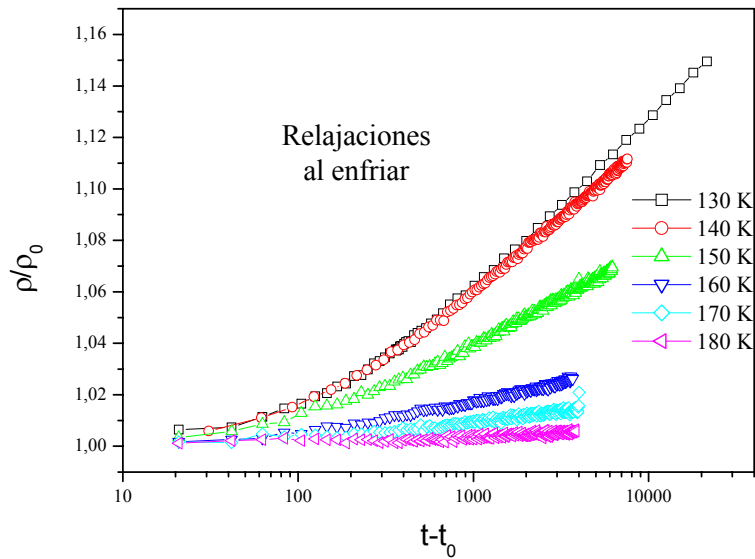


Figura 4.12: Resistividad en función del tiempo para una muestra de LCMO con tamaño de grano de 450 nm. Las mediciones fueron realizadas durante el semiciclo de enfriado de la muestra.

Para caracterizar comportamientos dinámicos en sistemas magnéticos, se suele utilizar la derivada logarítmica de la magnetización o viscosidad magnética. Análogamente definimos la viscosidad eléctrica como:

$$S_R = \frac{\partial(\rho / \rho_0)}{\partial \log(t - t_0)} \quad (4.4)$$

Este parámetro sería constante si la relajación fuese estrictamente logarítmica. Como este no es el caso, lo calculamos para $(t-t_0) > 10^3 \text{seg}$. Entonces S_R nos da una medida aproximada de la magnitud de la relajación. En la figura 4.13 mostramos el valor de S_R en función de la temperatura para tres muestras de LCMO(0.5) de 250, 450 y 950 nm, medidas tanto al enfriar como al calentar la muestra.

Se observa claramente que hay un rango definido entre 60 y 200 K en el cual hay un comportamiento dinámico. Como hecho destacable, vemos que las relajaciones siempre son, tanto al enfriar como al calentar la muestra, hacia un aumento en la resistividad. Esto último indica que las mismas no se deben a un fenómeno análogo al que se observa en el sistema agua – hielo al sobreenfriar agua o sobrecalentar hielo, ya

que en ese caso las relajaciones cambian de sentido al invertir el sentido de la transición. En este caso la fase FM es siempre la metaestable.

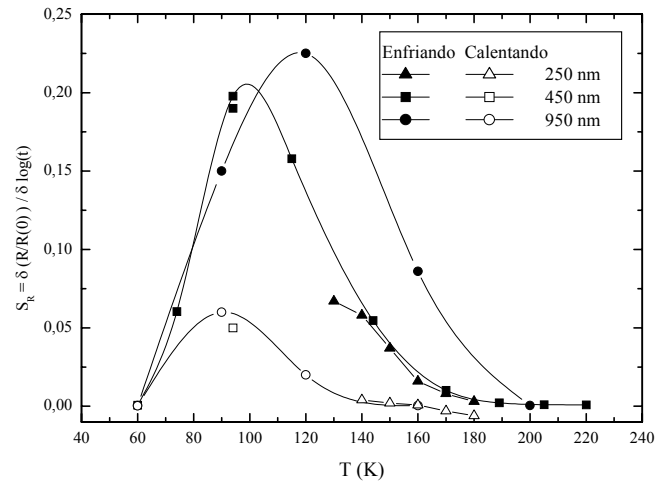


Figura 4.13: Dependencia de las relajaciones temporales con la temperatura evaluada a través de la viscosidad eléctrica (S_R) para tres muestras de LCMO(0.5).

Realizamos además mediciones de la magnetización en función del tiempo bajo la aplicación de un campo pequeño ($H = 50$ Oe, el cual es insuficiente para afectar apreciablemente la estabilidad de las fases en coexistencia) para temperaturas en el rango en el que se observan efectos dinámicos (figura 4.14).

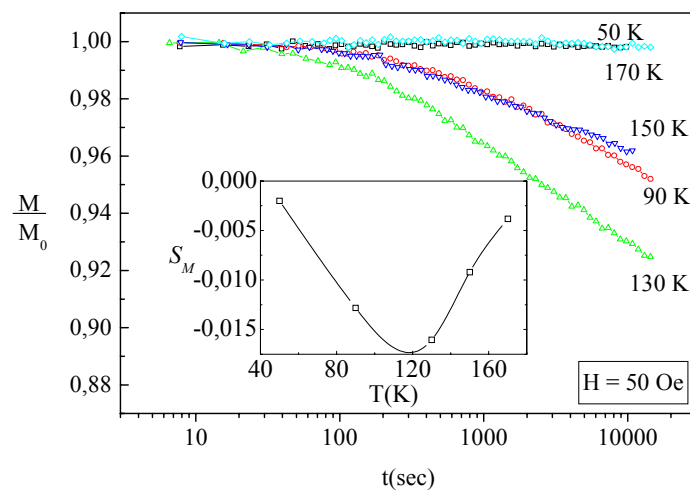


Figura 4.14: Evolución temporal de la magnetización en una muestra de LCMO(0.5) ($d \sim 450$ nm), normalizada con su valor inicial, para distintas temperaturas. Inset: Viscosidad magnética (S_M) en función de la temperatura obtenida a partir de las relajaciones.

Vemos que las relajaciones indican también una reducción de la fracción FM al pasar el tiempo sin tendencia a saturar, como ya lo habíamos sugerido a partir de las mediciones de resistividad.

Los datos de $M_T(t)$ de distintas temperaturas (T) fueron ajustados con una dependencia logarítmica²³:

$$\frac{M_T(t)}{M_T(0)} = 1 + S_M \ln\left(\frac{t}{t_0} + 1\right), \quad (4.5)$$

donde S_M es la viscosidad magnética y t_0 da la escala temporal en la cual ocurre la relajación. En el inset de la figura 4.14 se muestra la dependencia de S_M vs T obtenida a partir de las relajaciones.

La ecuación (4.5) es una dependencia típica para sistemas con dos estados en competencia que relajan a través de una distribución de barreras de energía²⁴. La energía de esas barreras está dada por la temperatura y el tiempo característico t_0 . En nuestro caso las barreras de energía separan a los estados FM y CO, y la tendencia logarítmica puede estar relacionada con que la energía de la barrera a atravesar depende del estado del sistema, haciéndose mayor cuando éste se acerca al equilibrio, frenando de este modo las relajaciones.

La dependencia de S_M con T indica que a baja temperatura las fracciones relativas de las fases en coexistencia se encuentran congeladas no observándose una evolución temporal. Al aumentar la temperatura, la energía térmica se hace suficientemente grande como para pasar las barreras de energía que separan a las fases que coexisten y el sistema empieza a relajar. Si se sigue calentando el sistema, la creciente energía térmica hace que el sistema atraviese más fácilmente las barreras y se encuentre más cercano al equilibrio, por lo que la relajación se ve notablemente reducida.

CONCLUSIONES

Realizamos un estudio de la irreversibilidad de las propiedades eléctricas y magnéticas frente a ciclos térmicos entre 300 y 30 K en manganitas con SF, en particular trabajamos sobre los compuestos $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. Los cambios están asociados a un aumento en la resistividad eléctrica y una equivalente

disminución en la magnetización en rangos definidos de temperatura. Nuestros resultados muestran que el efecto sólo se observa en el rango de temperatura en que hay separación de fases. El efecto es similar al reportado por otros autores, tanto en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^{11,21} como en otros compuestos^{1,2}.

Mostramos evidencia de que la fracción FM decrece luego de cada ciclado térmico en ambos compuestos, más allá de que el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ posea un carácter CO preponderante a baja temperatura y que el $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ sea FM homogéneo en ese rango. Ambos sistemas atraviesan transiciones de fase relacionadas con cambios estructurales, el hecho de que su estado esté caracterizado por la coexistencia de fases implica la existencia de tensiones y deformaciones en las interfases. Nuestra hipótesis es que las deformaciones producidas en un ciclado actúan como centros de anclaje a partir de los cuales la fase CO crece en el ciclado siguiente. Vimos que los resultados experimentales pueden ajustarse satisfactoriamente con un modelo según el cual el crecimiento ocurre a través de la interfase con lo que la imagen presentada parece adecuada.

Mostramos también que el efecto puede ser afectado por la aplicación de presión hidrostática o de un campo magnético. El efecto de H consiste en “congelar” en alguna medida el incremento de la fase CO, cosa que debe estar relacionada con la capacidad que tiene este estímulo de hacer crecer la fracción FM (ver capítulo 2 y ref. 16) ganando de esta forma al efecto que producen los ciclados térmicos. La forma en que *P* borra la historia térmica en LCMO(0.5) apoya la idea de que el efecto tiene origen estructural. Aún no está claro por qué la presión no afecta tan apreciablemente al efecto de ciclados en el compuesto LPCMO(0.3).

El valor asintótico de la fracción FM en LCMO(0.5), luego de varios ciclados muestra que el tamaño de grano creciente favorece comparativamente el crecimiento de la fase CO. Esto es compatible con la imagen propuesta por Podzorov y col. quienes afirman que el crecimiento del CO en manganitas con SF es similar al que ocurre en transformaciones martensíticas⁷.

Hemos observado además que el LCMO(0.5) presenta una evolución temporal de sus propiedades caracterizada por un aumento de la resistividad y una disminución de la

magnetización en mediciones isotérmicas entre 60 y 200 K. Esto indica en ambos casos, que la fase FM disminuye al pasar el tiempo. La dependencia de la magnetización con el tiempo a una dada temperatura es similar a la que presentan otras manganitas, en las que se postula que la relajación hacia el estado más estable se produce a través de una distribución de barreras de energía que separan a las fases que coexisten de manera jerárquica²³. El hecho de que las relajaciones ocurran en el rango de temperatura en el que hay separación de fases, sugiere el carácter metaestable de la fase FM que coexiste con el CO. Esto último está de acuerdo con lo que indican los resultados de ciclados térmicos. Sin embargo, vimos que el efecto de disminución de la fracción FM que ocurre en las mediciones isotérmicas se borra en ciclados subsiguientes. Esto muestra que cuando se deja relajar al sistema, la transición ocurre en forma más lenta y ordenada con lo cual no se generan tensiones en las interfases y entonces su efecto es reversible. Vimos que las relajaciones siempre se caracterizan por un aumento acumulativo en la resistividad, tanto al enfriar como al calentar la muestra. En transiciones de fase de primer orden es posible sobreenfriar o sobrecalentar fases más allá de la temperatura de transición, dando lugar a relajaciones desde la fase metaestable a la estable. En este caso observamos que al recorrer la transición en los dos sentidos la relajación no cambia de signo, lo que indica que no se origina en el sobrecalentamiento o sobreenfriamiento de fases metaestables. Parece, en cambio, que el comportamiento dinámico que se observa es inherente al estado de separación de fases del LCMO(0.5).

Dos imágenes surgen a partir de nuestros resultados: o bien el estado de equilibrio en este compuesto es de SF o bien la SF es la consecuencia de la dinámica lenta originada por la existencia de barreras de energía entre los estados que compiten. El hecho de que luego de varios ciclados, el valor asintótico de la fase FM sea distinto de cero apoya la primera imagen, mientras que el hecho de que las relajaciones no saturan en los tiempos de laboratorio apoya a la segunda.

En cualquier caso, la causa de los fenómenos presentados en el presente capítulo parece íntimamente ligada a la existencia del estado de separación de fases y no particularmente a los compuestos presentados aquí, por lo que es necesario profundizar el estudio realizado utilizando otras técnicas experimentales.

-
- ¹ R. Mahendiran, A. Maignan, M. Hervieu, C. Martin y B. Raveau, *J. Appl. Phys.* 90, 2422 (2001).
- ² R. Mahendiran, B. Raveau, M. Hervieu, C. Michel y A. Maignan, *Phys. Rev. B* 64, 64424 (2001).
- ³ P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S -W. Cheong, P. E. Schiffer y A. P. Ramírez, *Phys. Rev. B* 75, 4488 (1995).
- ⁴ Q. Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, A. Santoro, D. C. Dender, V. N. Smolyaninova, K. Ghosh y R. L. Greene, *Phys. Rev. B* 61, 8895 (2000).
- ⁵ M. Uehara y col., *Nature* 399, 560 (1999).
- ⁶ A. M. Balagurov et al., *Eur. Phys. J. B* 19, 215 (2001).
- ⁷ V. Podzorov y col., *Phys. Rev. B* 64, 140406(R) (2001).
- ⁸ C. Ritter, R. Mahendiran, M. R. Ibarra, L. Morellon, A. Maignan, B. Raveau y C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* 61, R9229 (2000).
- ⁹ R-W. Li, J-R. Sun, Q-A. Li, Z-H. Cheng, Z-H. Wang, S-Y. Zhang y B-G. Shen, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 1973 (2001).
- ¹⁰ A. Maignan, S. Hébert, V. Hardy, C. Martin, M. Hervieu y B. Raveau, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 11809 (2002).
- ¹¹ S. K. Hasanain, W. Hussain Shah, M. J. Akhtar y M. Nadeem, *Phys. Rev. B* 65, 144442 (2002).
- ¹² E. M. Levin, A. O. Pecharsky, V. K. Pecharsky, y K. A. Gschneider Jr., *Phys. Rev. B* 63, 64426 (2001); J. B. Sousa, M. E. Braga, F. C. Correia, F. Carpinteiro, L. Morellon, P. A. Algarabel y R. Ibarra, *Phys. Rev. B* 67, 134416 (2003).
- ¹³ N. D. Mathur y P. B. Littlewood, *Solid State Comm.* 119, 271 (2001).
- ¹⁴ J. Marcos y col., *Phys. Rev. B* 66, 54428 (2002).
- ¹⁵ E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, *Phys. Rep* 344 (1 – 3), 1 (2001).
- ¹⁶ F. Parisi, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla y D. Vega, *Phys. Rev. B* 63, 144419 (2001); J. Sacanell, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla y F. Parisi, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 320 (1-4), 90 (2002).

-
- ¹⁷ Y. Moritomo, A. Asamitsu e Y. Tokura, Phys. Rev. B 51, 16491 (1995); Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka e Y. Tokura, Phys. Rev. B 55, 7549 (1997); A. Congeduti y col., Phys. Rev. B 63, 184410 (2001);
- ¹⁸ D.S. McLachlan, J. Phys. C 20 (1987) 865.
- ¹⁹ P. Levy y col., Phys. Rev. B 62, 6437 (2000).
- ²⁰ Z. Nishiyama, Martensitic Transformations, Academic Press (1978).
- ²¹ A. Aslam, W. Hussain Shah, B. Ali, S. K. Hasanain, M. J. Akhtar y M. Nadeem, Solid State Comm. 129, 267 (2004).
- ²² Y. G. Zhao y col., J. Appl. Phys. 92, 5391 (2002); Y. G. Zhao y col., Phys. Rev. B 65, 144406 (2002).
- ²³ L. Ghivelder y F. Parisi, Phys. Rev. B 71, 184425 (2005).
- ²⁴ O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta y Ll. Balcells, Z. Phys. B, 173 (1996).

Capítulo 5

Efecto del tamaño medio del ion en el sitio A en

$\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$

En este capítulo estudiamos un sistema en el cual la separación de fases se controla por medio de la sustitución química. El sistema es una solución sólida entre $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, el cuál es FM y metálico a baja temperatura, y $\text{Nd}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ que presenta una transición del estado paramagnético aislante al estado de orden de carga al enfriar.

La sustitución de La^{3+} por Nd^{3+} (este último de menor radio iónico que el primero), produce una variación en el radio medio del ion del sitio A de la perovskita, sin afectar la relación $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Analizamos la influencia del radio medio en la estabilidad de las fases en el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.625 .

Nuestros resultados de magnetización DC, resistividad y magnetorresistencia en función de la temperatura nos permitieron confeccionar un diagrama de fases en donde se muestra claramente la influencia del radio medio sobre el estado de separación de fases. Encontramos que el sistema presenta evidencias de un comportamiento dinámico típico de manganitas con separación de fases que ya fue reportado en el compuesto similar $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.4$ ¹.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En la extensamente estudiada serie $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ se sabe que la sustitución de La por Pr desestabiliza al estado FM y favorece al estado AFM CO. Esto se atribuye generalmente a las distorsiones que genera en las uniones Mn – O – Mn la introducción de un ion más pequeño que el La.

Se ha observado que la sustitución parcial de La por Pr, induce el estado de separación de fases y que la magnetorresistencia colosal que presenta el compuesto puede explicarse en términos del transporte eléctrico de tipo percolativo a través de los dominios ferromagnéticos del material ². Se ha visto también que sus propiedades eléctricas, magnéticas y térmicas pueden describirse fenomenológicamente suponiendo que el estado de baja temperatura está formado por una mezcla de dos fases ³.

Más recientemente se ha observado que los compuestos de esa serie que presentan SF, tienen un comportamiento dinámico con características similares a las que muestran los vidrios de spin ¹. En algunos trabajos experimentales se ha atribuido el comportamiento dinámico en manganitas a la competencia entre las fases en coexistencia ^{4,5,6}, aunque se supone que la dinámica de los espines está superpuesta con el crecimiento de una fase frente a la otra en función del tiempo ^{7,8}. Se han observado también otros efectos relacionados con el comportamiento dinámico, como por ejemplo una dependencia de las propiedades eléctricas y magnéticas de baja temperatura con la velocidad de enfriamiento de las muestras ^{9,10}. Se cree que la clave de este comportamiento está en el desorden químico y estructural que se induce por la sustitución química de iones con distinto tamaño ^{11,12}.

El Nd es un ion levemente menor que el Pr, por lo que es esperable que en la serie $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ los efectos relacionados con la distorsión de la unión Mn – O – Mn estén favorecidos.

En la literatura de manganitas, el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ no ha sido muy estudiado, sin embargo hay algunos trabajos en los cuales se han observado evidencias de la separación de fases. G. H. Rao y col., realizaron un estudio estructural en la serie equivalente $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Nd}_{x/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ en el que proponen que hay SF entre regiones

metálicas ricas en La y regiones semiconductoras ricas en Nd ¹³. Evidencias de separación de fases también fueron observadas mediante espectroscopía Raman en algunos compuestos de la serie por L. Martín-Carrón y col. ¹⁴, por J. A. Sanjurjo y col. ¹⁵ y por E. Granado y col. ¹⁶. La separación de fases inducida por la sustitución de La por Nd, Gd e Y, fue estudiada por L. Sudheendra y col. ¹⁷, los autores encontraron un radio medio crítico de $\langle r_A^c \rangle \sim 1.18 \text{ \AA}$ alrededor del cual las propiedades eléctricas y magnéticas presentan características consistentes con la SF. Los autores observaron también que el desorden, asociado con la varianza del radio medio del ion en el sitio A, favorece el orden AFM. En cuanto a la dinámica del estado de SF, F. Rivadulla y col. realizaron un trabajo sobre $(\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ en el que demuestran que la SF del compuesto constituye un ensamble auto generado de clústeres magnéticos que presentan un comportamiento similar al de los vidrios de spin ¹⁸.

En este capítulo presentamos un estudio exhaustivo de las propiedades eléctricas y magnéticas de la serie $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, incluyendo mediciones en donde se evidencia el comportamiento dinámico del sistema, característico del estado de SF. Con esos datos construimos un diagrama de fases eléctricas y magnéticas que se presenta como conclusión.

PARTE EXPERIMENTAL

Utilizamos muestras de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LNCMO(y)), con $y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.625 , sintetizadas por el método de Liquid Mix.

Sobre las mismas realizamos mediciones de magnetización DC y resistividad a cuatro terminales en función de la temperatura y el campo magnético. Las mediciones de magnetización fueron realizadas entre 300 y 2 K en un magnetómetro de extracción marca Quantum Design modelo PPMS bajo la aplicación de campos magnéticos de hasta 9 T, mientras que las de resistividad fueron realizadas entre 300 y 20 K en la configuración estándar de 4 terminales bajo la aplicación de $H \leq 1$ T.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la figura 5.1 mostramos la variación del radio medio del sitio A al aumentar el contenido de Nd (y). Los radios de los distintos iones involucrados fueron obtenidos de la tabla de R. D. Shannon¹⁹. El efecto de sustituir La por Nd resulta en una reducción de $\langle r_A \rangle$. La valencia de los Mn no se modifica por esta sustitución ya que tanto el La como el Nd participan con valencia 3+.

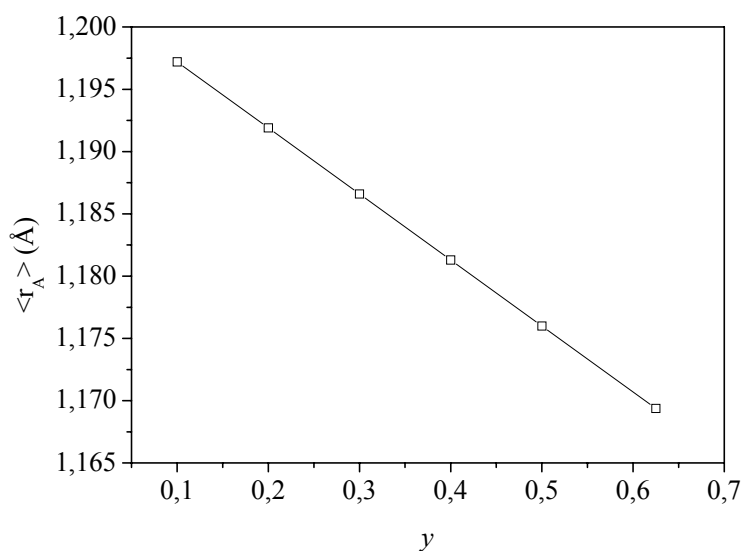


Figura 5.1: Variación del radio medio del ion ubicado en el sitio A de la perovskita de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ en función del dopaje con Nd (y).

En la figura 5.2 mostramos la dependencia de M y r con la temperatura para las muestras $y = 0.1$ y 0.2 , la primera medida en modo FC con un campo magnético de 0.2 T (sólo se muestran las curvas enfriando ya que las mediciones no presentan histéresis apreciable) y la segunda en ausencia de campo magnético. Ambas muestras son paramagnéticas y aislantes a temperatura ambiente al igual que el $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$.

A partir de las curvas de r vs T podemos identificar las temperaturas a las cuáles ocurren las transiciones de fase en el material como así también el cambio de régimen de metálico a aislante. Análogamente, utilizando las mediciones de magnetización podemos identificar las transiciones magnéticas de las muestras.

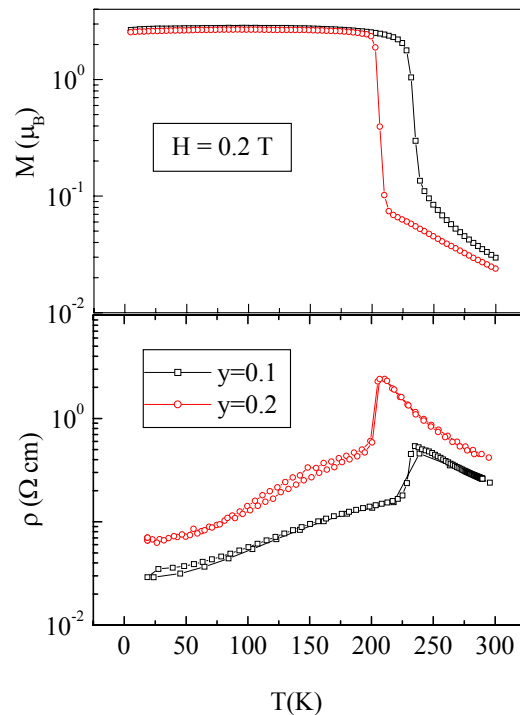


Figura 5.2: M y ρ en función de la temperatura para las muestras con $y = 0.1$ y 0.2 .

Ambas muestras presentan un comportamiento típico de un material FM, en donde la magnetización se incrementa al enfriar por debajo de T_C . Vemos que al aumentar y , T_C se reduce, lo que indica que la sustitución de La por Nd desestabiliza el estado FM. Por otro lado es evidente que a esas mismas temperaturas, las muestras presentan un cambio en cuanto al comportamiento eléctrico. Las muestras que a alta temperatura son aislantes ($\partial\rho/\partial T < 0$) pasan a ser metálicas ($\partial\rho/\partial T > 0$) a baja temperatura.

Es clara la correlación entre M y ρ , la sustitución química desestabiliza al estado metálico, íntimamente ligado en manganitas al estado FM a través del mecanismo de doble intercambio, hecho que se evidencia en el aumento de la resistividad de baja temperatura al pasar de $y = 0.1$ a 0.2 .

Cabe comentar aquí que la resistividad de la muestra con $y=0.2$ presenta una pequeña irreversibilidad alrededor de 100 K.

La dependencia de la magnetización y la resistividad con la temperatura para estas muestras, parece indicar que ambas son FM homogéneas y metálicas, ya que poseen una dependencia similar a la del compuesto FM homogéneo con $y = 0$ ²⁰.

Si incrementamos el dopaje “ y ”, se hace evidente un comportamiento más complejo, como puede verse en la figura 5.3 para las muestras $y = 0.3$ y 0.4 . Vemos que las muestras se vuelven cada vez menos FM y más resistivas.

Para la muestra con $y=0.3$ se observa una reducción de la magnetización a 205 K al enfriar, esa reducción se correlaciona con un incremento abrupto en el módulo de $\partial\rho/\partial T$, lo que indica la aparición del estado de orden de carga. La fase FM aparece en 180 K pero la transición no se completa, como se evidencia en la meseta que sigue al enfriar. Por debajo de T_C , 90 K aparece un estado FM más robusto. A esta temperatura el sistema presenta también una transición aislante metal que indica la percolación de la fase metálica.

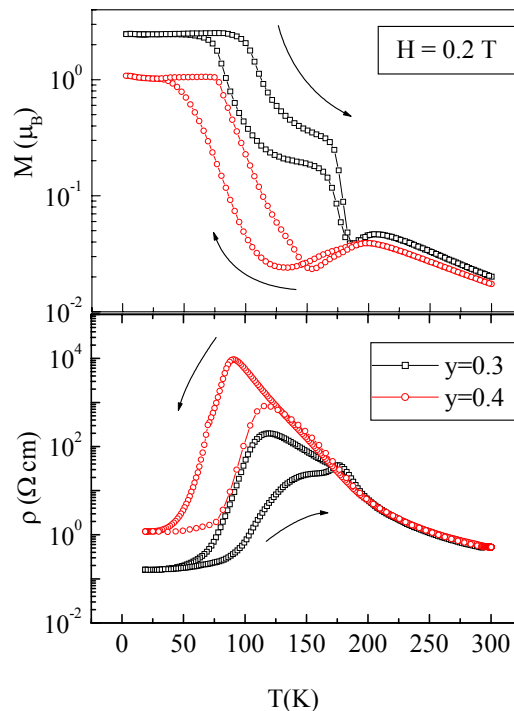


Figura 5.3: M y r en función de la temperatura para las muestras con $y = 0.3$ y 0.4 .

El comportamiento de la muestra con $y=0.4$ es similar, mostrando una mayor tendencia al estado aislante y de baja magnetización. Como característica distintiva, esta muestra presenta dos reducciones en la magnetización al enfriar, una que coincide con T_{CO} y otra menos notoria no correlacionada con ninguna particularidad en la curva de resistividad. En el sistema $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $x=0.2-0.25$ una característica similar es asociada con la aparición del orden AFM²¹.

Ambas muestras tienen una marcada histéresis térmica asociada con la transición metal aislante de primer orden.

Las anomalías que se observan en los rangos de temperatura intermedia y baja sugieren se relacionan con la existencia del estado de separación de fases.

En la figura 5.4 mostramos mediciones de resistencia eléctrica en función del campo magnético para las muestras con $y = 0.3$ y 0.4 a $T_c \approx 100$ K, temperatura a la cual los dos compuestos presentan indicios de la SF. Realizamos las mediciones mientras se aplicaban lazos de campo magnético del tipo $0 - H_{Máx} - 0 - (-H_{Máx}) - 0$. Para $y = 0.3$, el primer lazo se realizó hasta $H_{Máx} = 0.8$ (negro) decreciendo en los siguientes (rojo, verde y azul). Para $y = 0.4$, el primer lazo se realizó hasta $H_{Máx} = 0.4$ (negro) incrementándose en los siguientes (rojo y verde).

Para la muestra con $y = 0.3$ la aplicación inicial de 0.8 T produce una reducción en la resistencia de 1 orden de magnitud. Las mediciones correspondientes a $H_{Máx}$ menores (lazos rojo, verde y azul) se superponen con la primera. El cambio que se produce para $y = 0.4$ también es muy notorio y además se observa el efecto acumulativo si se incrementa el campo magnético, al igual que lo observado en otros compuestos. En el capítulo 3 vimos que algunas manganitas con SF presentan un efecto de memoria con el campo magnético caracterizado por una reducción de la resistividad eléctrica^{8, 22, 23} de similares características al que se presenta aquí. El experimento realizado nos sugiere que a 100 K ambas muestras presentan SF.

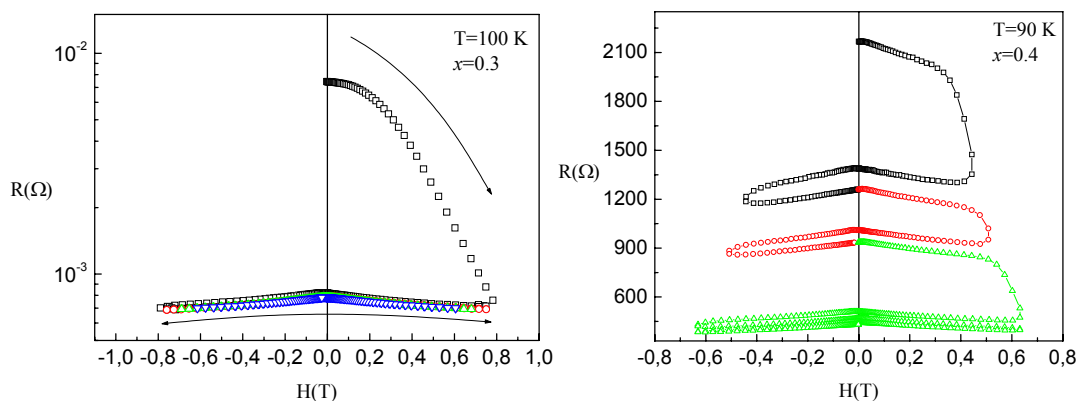


Figura 5.4: Resistencia vs H para las muestras de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.3$ y 0.4 a ~ 100 K realizando sucesivos lazos de medición.

En la figura 5.5, vemos la magnetización en función del campo magnético para la muestra con $y=0.3$ medida a 70 K y $2,5$ K, ambas por debajo de T_C . Vemos que las curvas presentan una forma similar a la de un compuesto FM blando, aunque la pequeña histeresis puede deberse a la existencia de un estado inhomogéneo con una fase FM mayoritaria.

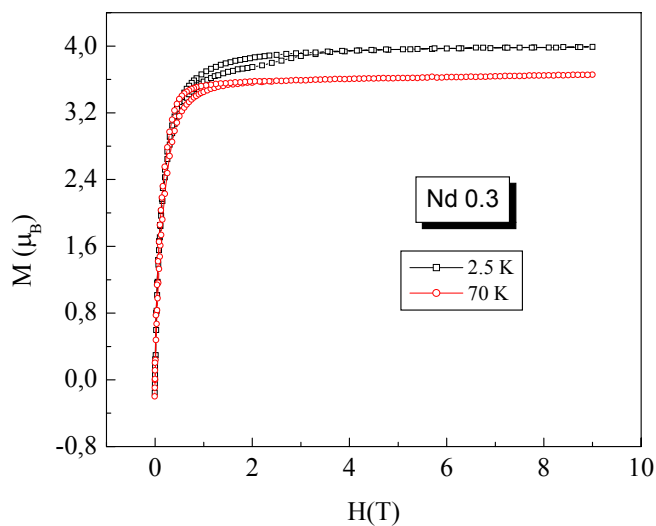


Figura 5.5: Dependencia M vs H para la muestra de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.3$ a $T = 2,5$ K y 70 K.

En la figura 5.6 se muestran mediciones de M vs H a $2,5$ K, 70 K y 106 K para la muestra con $y = 0.4$.

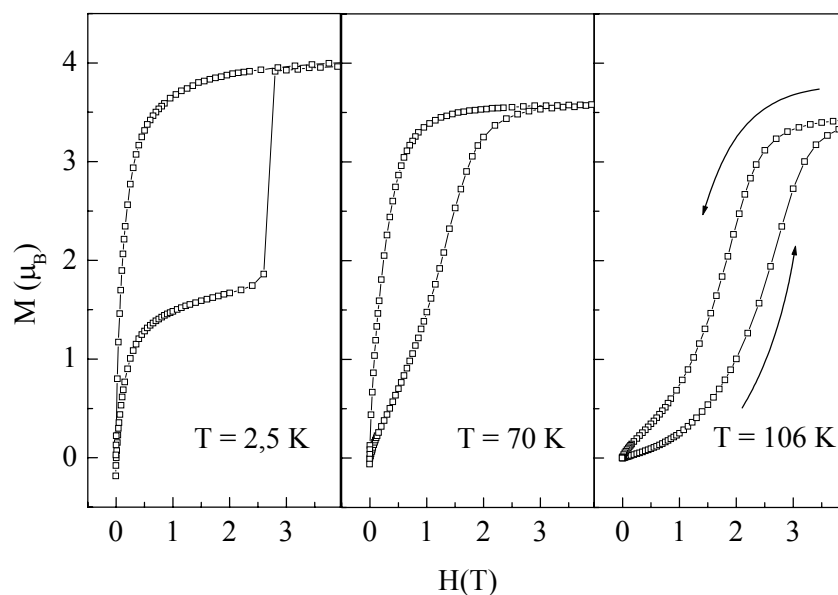


Figura 5.6: M vs H para la muestra de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.4$ a $T = 2,5$ K, 70 K y 106 K.

La secuencia indica que a 106 K el sistema posee una fracción FM pequeña o nula a juzgar por la baja susceptibilidad cerca de campo cero, al aumentar el campo magnético el material atraviesa una transición metamagnética que comienza aproximadamente en 1 T y finaliza en 3 T. A 70 K hay un indicio de la fase FM a bajos campos, luego se ve una reducción en la susceptibilidad y no se observa saturación de la fase FM. Al llegar a aproximadamente 2.5 T se observa la saturación que indica que el sistema pasa a ser preponderantemente FM, esta transición es irreversible como puede verse por la histéresis que hay en la medición. A 2,5 K se observa claramente una saturación de la magnetización entre 0.5 y 2.5 T en $\sim 1.5 \mu_B$. También se observa la transición metamagnética irreversible a campos mayores que sugiere la coexistencia de fases FM y AFM CO.

Las muestras con $y=0.5$ y 0.625 (figura 5.7) son aislantes en todo el rango de temperaturas medido. A alta temperatura las muestras son paramagnéticas atravesando una transición al estado de orden de carga al enfriar ($T_{\text{CO}} \sim 210$ K para $y = 0.5$ y 230 K para $y = 0.625$). Al reducir más la temperatura las muestras atraviesan una transición magnética que no tiene correlato con una transición eléctrica, en la que presumiblemente la fase CO se ordena antiferromagnéticamente. Estas muestras, al

igual que con $y = 0.1$ y 0.2 , no presentan una notable irreversibilidad térmica. Estos compuestos presentan entonces un comportamiento mayormente AFM y aislante (relacionado con el estado de CO) y no presentan evidencias de SF en la dependencia de M y ρ vs. T .

Ambas muestras presentan un incremento en la magnetización a baja temperatura al enfriar. Esto puede estar relacionado con el acople paramagnético de los momentos magnéticos de los iones de Nd, de hecho, en el inset de la figura 5.7 presentamos la dependencia M vs. T para la muestra con $y = 0.5$ al restarle una dependencia de tipo Curie²⁴ asociada al acople de los momentos magnéticos del Nd entre sí. La dependencia resultante presenta las transiciones mencionadas anteriormente y una baja magnetización constante a baja temperatura. Si las transiciones se originan por los acoples entre los iones de Mn, esto que sugiere que el acople de los momentos magnéticos del Nd con el Mn es débil, ya que no modifica las transiciones magnéticas que ocurren en el material, como fue observado en el sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ²⁵.

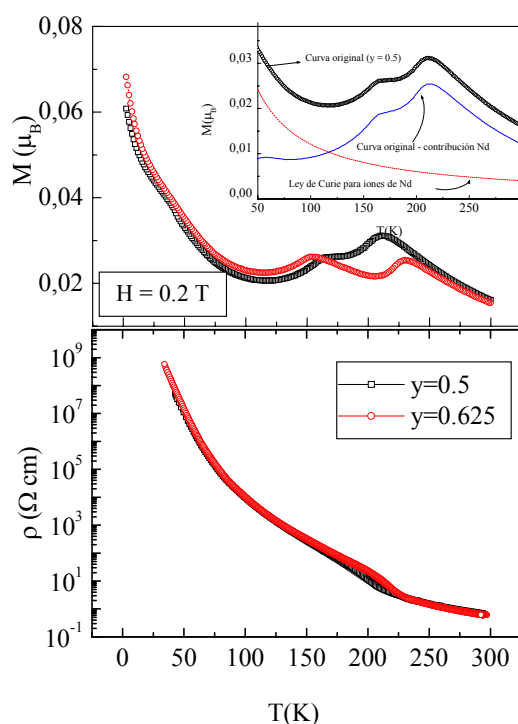


Figura 5.7: M y ρ en función de la temperatura para las muestras con $y = 0.5$ y 0.625 . Inset: M vs T para la muestra $y=0.5$ al restar la componente paramagnética correspondiente al Nd.

En la figura 5.8, vemos que las curvas de M vs H a 2,5 K indican una susceptibilidad baja hasta un campo de aproximadamente 5 T para $y = 0.5$ y 7.5 T para $y = 0.625$, sin indicios de la presencia de la fase FM. La cual sólo aparece luego de una transición metamagnética.

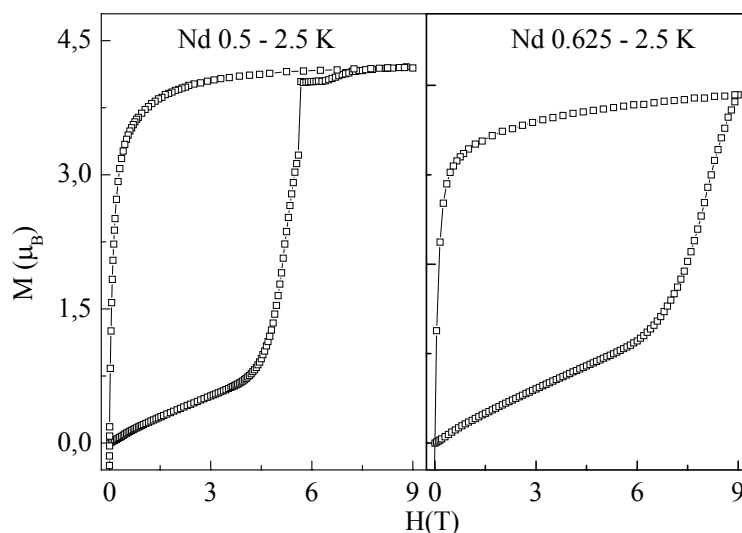


Figura 5.8: Dependencia M vs H para las muestras de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.5$ y 0.625 a 2,5 K.

La tendencia global del compuesto desde $y=0.1$ hasta $y=0.625$ es entonces pasar de una muestra FM metálica sin evidencias de SF a un sistema con una fracción AFM con CO preponderante. En el medio están las muestras con $y=0.3$ y 0.4 , que presentan un comportamiento intermedio que indica que su estado está caracterizado por la coexistencia de fases, como se ha visto en manganitas similares²⁶.

La magnetorresistencia puede servir como indicador de la SF ya que se ha determinado²⁷ que en sistemas con coexistencia de fases la CMR es bastante distinta a la que se observa en sistemas homogéneos. En los últimos el cambio de la resistividad eléctrica se debe a la alineación relativa de los iones de Mn adyacentes, por lo que sólo se observa un pico de la magnetorresistencia en la T_C , mientras que en los primeros el efecto se observa en el rango de temperatura en el que hay SF, y la contribución mayoritaria está dada por el incremento en la fase FM inducido por la aplicación del campo magnético^{26,27}.

En la figura 5.9 se muestra la magnetorresistencia de las muestras con $y = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 medida con un campo magnético de $H = 0.6$ T en modo FC al enfriar. Las muestras con $y = 0.5$ y 0.625 no presentan MR para este campo.

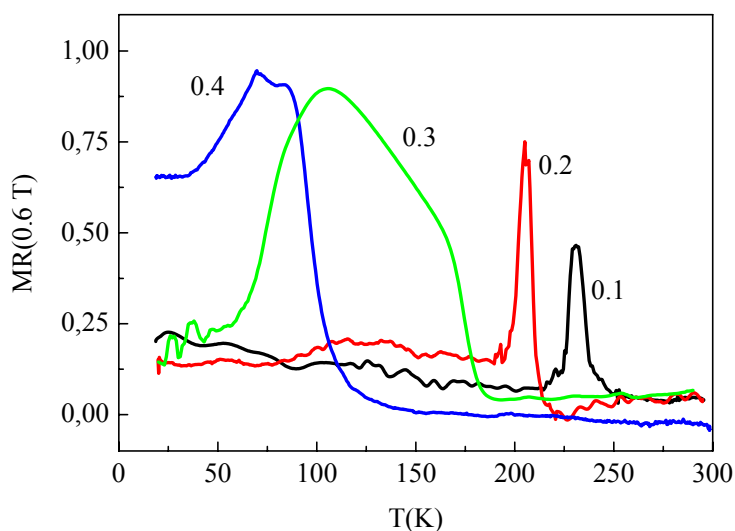


Figura 5.9: MR de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 enfriando.

Las MR de las muestras con $y = 0.1$ y 0.2 es típica de sistemas homogéneos^{20, 28}, sólo presentan un pico en T_C y una pequeña MR a baja temperatura debida a la contribución intergranular. Las muestras con $y = 0.3$ y 0.4 tienen una MR mayor, en un rango de temperatura más amplio y a temperaturas más bajas. Esta secuencia es similar a la que presenta el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ y que se atribuye al carácter percolativo del transporte eléctrico que ocurre en la mezcla de una fase aislante (CO) y otra metálica (FM)².

En principio es esperable que cerca de las temperaturas de transición FM haya MR como se observa en muestras homogéneas. Para $y = 0.3$, la MR es apreciable además en la zona intermedia a esas temperaturas. En el compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, la MR que se observa lejos de T_C se atribuye al crecimiento de la fase FM inducido por la aplicación de un campo magnético en modo FC²⁷, lo cual es una consecuencia de la SF. Esto sustenta la imagen de que el sistema $y = 0.3$ presenta SF en el rango en el que tiene

MR. Al reducir la temperatura por debajo de $T_C \sim 90$ K, la MR se reduce y llega a un valor similar al de las muestras FM homogéneas, lo que sugiere que el compuesto es prácticamente FM homogéneo en ese rango. Esto último está de acuerdo con la medición de M vs H a baja temperatura de este compuesto (figura 5.5).

Para $y = 0.4$ la situación es la siguiente: la muestra empieza a tener una MR notable al enfriar por debajo de T_C , manteniendo un valor mayor que el de todas las otras muestras hasta baja temperatura. El máximo en la MR se observa en un rango cercano a la temperatura T_C , y luego se reduce pero sin llegar al valor correspondiente a una muestra homogénea.

Las muestras $y = 0.5$ y 0.625 no presentan MR para los campos magnéticos utilizados, esto es porque tienen una fracción FM nula en todo el rango de temperaturas estudiado y el efecto de un campo magnético moderado (~ 0.6 T) no es capaz de afectar a la fase AFM CO e inducir una transición metamagnética (figura 5.8).

La figura 5.10 muestra cómo la sustitución de La por Nd induce SF a 70 K. Mientras que para $y = 0.2$ el sistema presenta la dependencia de M vs H típica de un FM casi homogéneo, para $y = 0.3$ se comienza a insinuar la transición metamagnética característica de la SF que termina siendo evidente para $y = 0.4$.

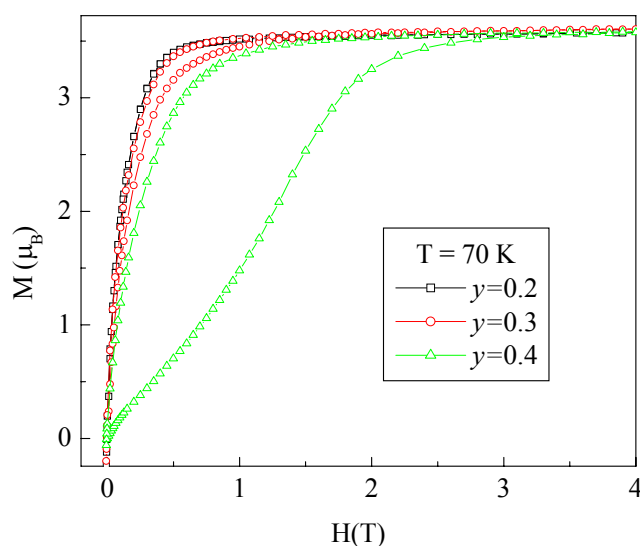


Figura 5.10: Dependencia M vs H para las muestras de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.2, 0.3$ y 0.4 a 70 K.

Los resultados previos nos permiten establecer que el estado del sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ está caracterizado por la coexistencia de fases FM metálica y AFM CO. Este estado se ve favorecido para dopajes intermedios $y=0.3 - 0.4$, debido a que la variación de $\langle r_A \rangle$ favorece la formación de regiones CO.

Recientemente se ha observado que el estado de SF tiene características de un estado vítreo^{1, 18, 29, 30, 31, 32}. Por otra parte, es esperable que la coexistencia de fases implique la frustración de las interacciones que tienden a estabilizar a una u otra fase, lo que puede conducir a comportamientos similares a los de un vidrio de spin³³.

En la figura 5.11 mostramos mediciones de magnetización en función de la temperatura para las muestras $y = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.625 , en modo ZFC y FC. La apariencia de las curvas de magnetización ZFC a baja temperatura sugiere que las muestras están “congeladas” en un estado metaestable. Al incrementar la temperatura en presencia de campo magnético el sistema se desbloquea y la fase FM crece sobre la AFM CO. Asociamos la temperatura de bloqueo (T_B) con aquella a la cual las curvas ZFC y FCW se juntan.

Un comportamiento similar al observado aquí se reportó recientemente en el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.4$ ¹. En ese trabajo, se mostró que el comportamiento puede modelarse teniendo en cuenta que la fracción relativa de las fases en coexistencia evoluciona a través de barreras de energía que sólo dependen del valor de esa fracción. Esto permite atribuir este comportamiento a la competencia entre fases más que a las interacciones magnéticas como sería el caso de los vidrios de spin convencionales. También en ese compuesto se observó que la temperatura de bloqueo depende del campo magnético (ver ref. 1, 34 y Capítulo 7 de esta Tesis), por lo que se debe tener cuidado al caracterizar el comportamiento magnético. En nuestro caso, las mediciones fueron realizadas bajo la aplicación de un campo magnético de 0.2 T, por lo que podremos obtener $T_B(0.2 \text{ T})$ a partir de la figura 5.11.

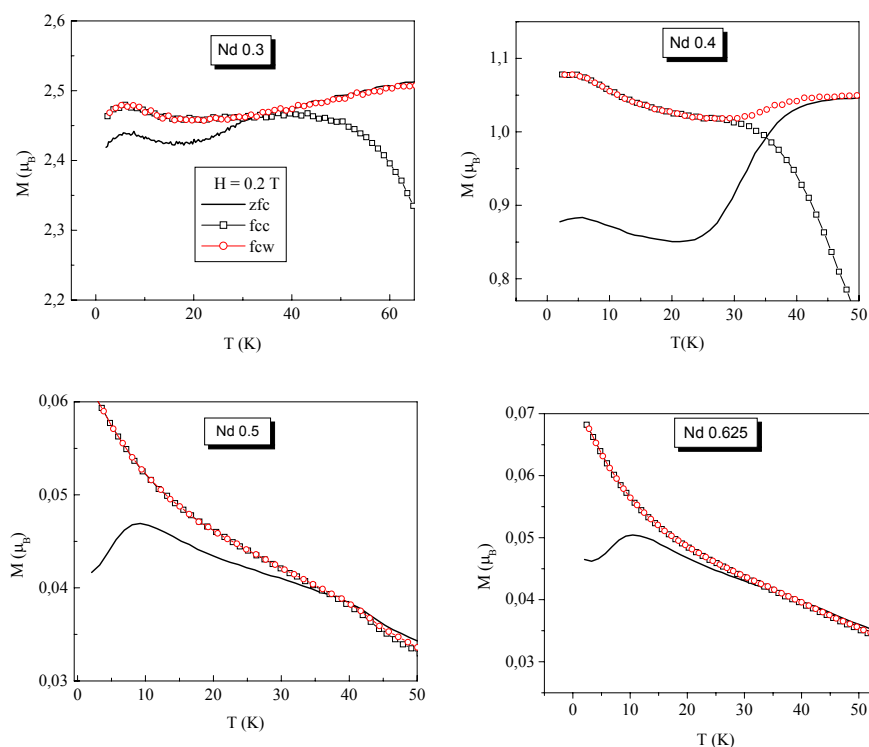


Figura 5.11: Magnetización vs. Temperatura para las muestras de $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.625 , en modos FC y ZFC.

Nuestros resultados indican que el estado de SF a baja temperatura es la consecuencia de que el sistema se encuentra congelado en ese rango. Más adelante, en el capítulo 7, haremos un análisis exhaustivo de la SF que incluye un modelo para el comportamiento dinámico en una muestra del sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. A esta altura debe quedar claro que el mismo es una consecuencia (y algo esperable) dada la competencia entre las fases en coexistencia.

CONCLUSIONES

Hemos realizado mediciones de magnetización y transporte eléctrico en el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con el objetivo de caracterizar la influencia del radio medio del ion del sitio A de la perovskita sobre las propiedades físicas del compuesto, intentando ver su influencia sobre el estado de separación de fases.

En la figura 5.12 (a), presentamos un diagrama de fases en el cual se resumen los resultados de este capítulo tanto en función del dopaje “ y ” como de $\langle r_A \rangle$.

El diagrama está construido a partir de las temperaturas a las cuáles aparecen el orden ferromagnético (T_C), el orden de carga (T_{CO}), el orden antiferromagnético (T_N) y el cambio de régimen de aislante a metálico (T_{im}). En la figura se indican con puntos llenos los datos obtenidos a partir de mediciones de magnetización y con puntos vacíos los obtenidos a partir de mediciones de resistividad.

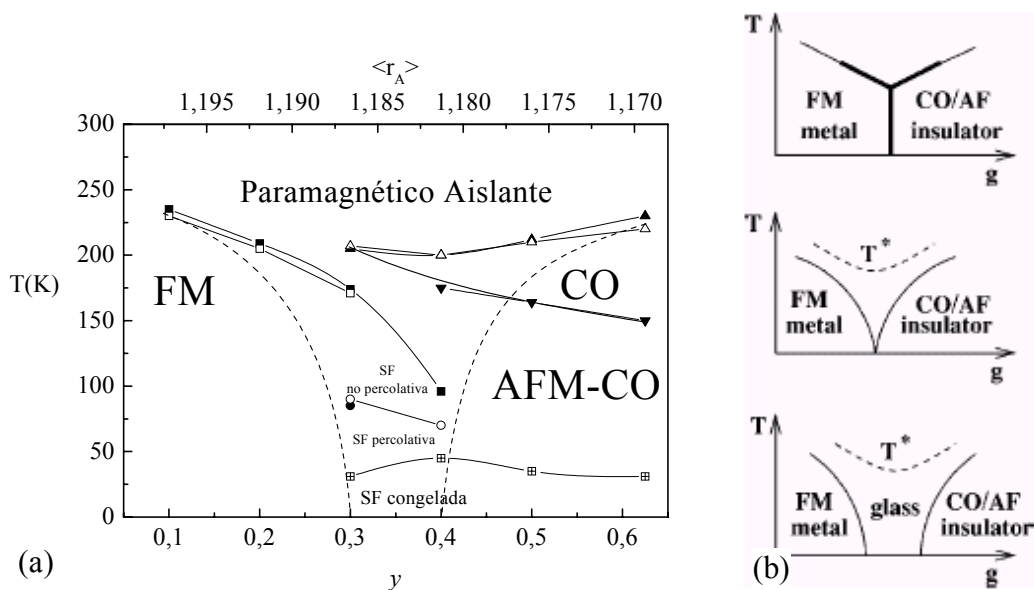


Figura 5.12: (a) Diagrama de fases del sistema $La_{5/8-y}Nd_yCa_{3/8}MnO_3$. (b) Diagrama de fases general para un sistema en que compiten las fases FM y CO. De arriba a abajo aumenta el desorden. g es algún parámetro necesario para que ocurra la transición de fases. La figura (b) fue tomada de la referencia 11.

El diagrama de fases indica que a alta temperatura el sistema es paramagnético y aislante, mientras que para bajas temperaturas el estado fundamental del sistema es FM metálico para bajos dopajes ($T_C \lesssim 230$ K) y AFM CO ($T_N \lesssim 225$ K y $T_{co} \lesssim 150$ K) para altos dopajes, ambos como estado homogéneo.

Vemos que al disminuir $\langle r_A \rangle$ el estado FM se ve perjudicado, debido al cambio que provoca el incremento en las distorsiones de las uniones Mn – O – Mn, que favorecen la localización de la carga.

También podemos observar que cerca de $\langle r_A \rangle \sim 1.18$ Å, hay una zona en donde el estado estable es el de separación de fases¹⁷. Esto ocurre para dopajes intermedios ($y =$

0.3 – 0.4). Asimismo, las transiciones metal – aislante que indican el rango en el cual la fase FM forma caminos percolativos dentro de las muestras.

Las líneas punteadas en la figura 5.12, son una separación entre las zonas del diagrama en las que el sistema es homogéneo y las que tiene SF. Según estudios teóricos, el origen de esa “ventana” está relacionado con la existencia de desorden^{11, 12}. En la figura 5.12 (b) se esquematiza cómo aparece esa ventana al introducir desorden en un sistema en el que compiten las fases FM y CO (ref. 11).

En nuestro caso, el desorden puede provenir una sustitución química aleatoria de La por Nd (desorden químico), lo que genera una distribución desordenada de las distorsiones Mn – O – Mn. Estas distorsiones pueden provocar deformaciones de largo alcance que decaen como $1 / r^3$ que causan la tendencia del sistema a formar estructuras inhomogéneas, lo que origina el estado de separación de fases³⁵.

Vimos también que a baja temperatura hay evidencias de comportamientos dinámicos similares a los que se observan en vidrios de spin. Dadas las características del sistema en estudio, es probable que en este caso el origen de este estado sea la competencia entre fases como se observó en manganitas dopadas con Pr¹. La existencia de este tipo de comportamiento también fue propuesta teóricamente, y se cree que la clave para la formación del estado vítreo es la introducción del desorden responsable de la “ventana” que se abre en el diagrama de fases^{11, 12}.

¹ L. Ghivelder and F. Parisi. Phys. Rev. B 71, 184425 (2005).

² M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen y S.-W. Cheong, Nature 399, 560 (1999).

³ K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma y S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 84, 2961 (2000).

⁴ J. M. De Teresa y col., Phys. Rev. Lett. 76, 3392 (1996).

⁵ R. S. Freitas y col., Phys. Rev B64, 144404 (2001).

⁶ J. Dho, W. S. Kim y N. H. Hur, Phys. Rev. Lett. 89, 027202 (2002).

⁷ P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, Phys. Rev. Lett. **89**, 137001 (2002).

-
- ⁸ P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, Phys. Rev. B **65**, 140401(R) (2002).
- ⁹ L. M. Fischer y col., Phys. Rev. B **70**, 212411 (2004).
- ¹⁰ M. Uehara and S.-W. Cheong, Europhys. Lett. **52**, 674 (2000).
- ¹¹ H. Aliaga y col., Phys. Rev. B **68**, 104405 (2003).
- ¹² E. Dagotto, New J. Phys. **7**, 67 (2005).
- ¹³ G. H. Rao, J. R. Sun, J. K. Liang y W. Y Zhou, Phys. Rev. B **55**, 3742 (1997).
- ¹⁴ L. Martín-Carrón y col., J. Mag. Mag. Mat **242**, 651 (2002).
- ¹⁵ J. A. Sanjurjo, E. Granado y C. Rettori, J. Mag. Mag. Mat **226**, 2000 (2001).
- ¹⁶ E. Granado y col., Phys. Rev. B **63**, 064404 (2001).
- ¹⁷ L. Sudheendra y C. N. R. Rao, J. Phys.: Condens. Matt. **15**, 3029 (2003).
- ¹⁸ F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela y J. Rivas, Phys. Rev. Lett. **93**, 167206 (2004).
- ¹⁹ R. D. Shannon, Acta Cryst. (1976). A32, 751.
- ²⁰ P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao y S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- ²¹ Z. Jirák y col., J. Magn. Magn. Mater. **53**, 153 (1985).
- ²² P. Levy y col., J. Mag. and Mag. Mat. **258**, 293 (2003).
- ²³ J. Sacanell y col., Phys. B **354**, 43 (2004).
- ²⁴ N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing (1976).
- ²⁵ F. Dupont, F. Millange, S. de Brion, A. Janossy y G. Chouteau, Phys. Rev. B **64**, 224403(R) (2001).
- ²⁶ E. Dagotto, *The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer – Verlag, New York (2003).
- ²⁷ F. Parisi y col., Phys. Rev. B **63**, 144419 (2001).
- ²⁸ A. Gupta y col., Phys. Rev. B **54** R12629 (1996).
- ²⁹ E. Dagotto, J. Burgy, and A. Moreo, Nanoscale Phase Separation in Colossal Magnetoresistance Materials: Lessons for the Cuprates? (Springer-Verlag, New York, 2002).
- ³⁰ I. G. Deac, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, Phys. Rev. B **63**, 172408 (2001).

-
- ³¹ R. Mathieu y col., Phys. Rev. Lett. 93, 227202 (2004).
- ³² P. A. Sharma y col., Phys. Rev. B 71, 224416 (2005).
- ³³ J. A. Mydosh, Spin Glasses: An Experimental Introduction, Taylor and Francis, London, 1993.
- ³⁴ L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, M. A. Continentino, H. Martinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva, P. Levy y F. Parisi, Phys. Rev. B 69, 214414 (2004).
- ³⁵ J. Burgy y col., Phys. Rev. Lett. 92, 97202 (2001).

Capítulo 6

Efecto del Campo Eléctrico en manganitas con Separación de Fases

En las manganitas con SF existe la posibilidad de modificar algunas de sus propiedades mediante la aplicación de distintos estímulos externos (campo magnético, ciclos térmicos, presión hidrostática, $\langle r_A \rangle$). Actualmente existe acuerdo en que los cambios están relacionados con el desequilibrio que produce cada uno de estos estímulos sobre la estabilidad de una u otra de las fases que coexisten.

Guiados por la fuerte correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas, muchos investigadores han estudiado el efecto que produce en ellas la aplicación de campos eléctricos, haciendo un paralelo con el efecto de CMR. Los resultados de estos trabajos muestran que el efecto producido por la aplicación de una tensión o una corriente eléctrica podría ser explicado con la ruptura del CO. Sin embargo, los efectos también son compatibles con cambios de propiedades originados por el calentamiento local de la muestra, tema que sólo es mencionado brevemente por algunos autores.

En este capítulo estudiamos el efecto de la aplicación del campo eléctrico en manganitas con SF. Veremos que los cambios que se observan son compatibles con un calentamiento local de la muestra. Mostraremos que el efecto es un artefacto relacionado con la particular histéresis que presentan algunas manganitas con SF causada por efectos dinámicos característicos de este estado.

ANTECEDENTES

Uno de los primeros trabajos en que se estudia el efecto de la aplicación de estímulos eléctricos en manganitas es el de Asamitsu y col.¹, en el que se muestra que la aplicación de una tensión eléctrica de 700 V produce una drástica reducción de la resistividad eléctrica (ρ) en monocristales de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (ver figura 6.1). Sin embargo, la aplicación de una tensión tan alta implica que la potencia disipada sobre la muestra sea del orden de 10^{-3} W a 20 K, valor que es suficiente como para producir un calentamiento significativo en muestras típicas. Si a esto sumamos que la resistividad de la muestra cambia varios órdenes de magnitud en sólo 10 ó 20 K, queda claro que el efecto de calentamiento no puede ser descartado. Los autores sugieren que el calentamiento puede descartarse debido a que miden la temperatura con un termómetro de carbón adosado a la muestra y no observan variaciones notables de la temperatura como para explicar el cambio tan grande en ρ . Sin embargo, el cambio puede estar muy localizado cerca de los contactos eléctricos.

Los efectos de corriente también han sido estudiados en películas delgadas de manganitas, por ejemplo Babushkina y col.² han estudiado la dependencia de ρ vs T en $(\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ con separación de fases, para distintas tensiones aplicadas y han observado que la resistividad disminuye al aumentar la tensión. Las mediciones fueron realizadas a 2 terminales, y en esa configuración es sabido (como se comentará más adelante) que diversos óxidos presentan características I-V no lineales. Mostraremos que este efecto no depende de las propiedades de transporte del óxido sino que está relacionado con el transporte eléctrico a través de la interfase Metal – Óxido que existe entre el contacto eléctrico y el material en estudio.

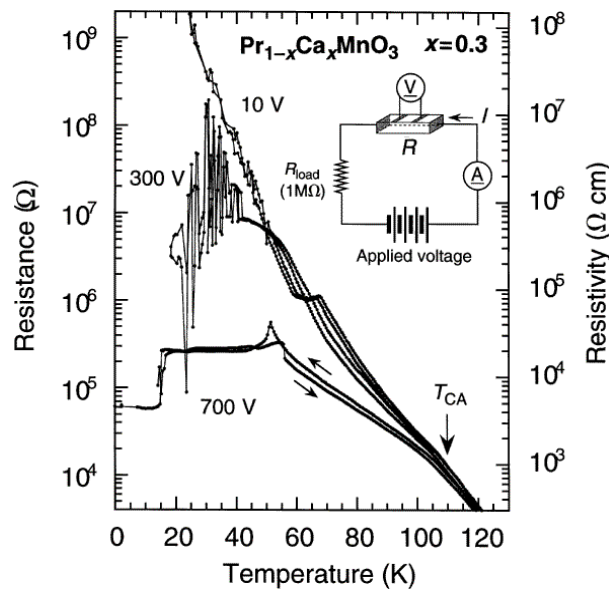


Figura 6.1: Dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura. En el eje de la derecha se muestra la resistividad (ρ). Las mediciones fueron realizadas con distintas tensiones aplicadas en un monocristal de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Tomado de la referencia 1.

También en películas delgadas, Rao y col. han observado efectos similares en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, en $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, en $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y en $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ³ y en $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ⁴. Los autores sostienen que dado que observan el efecto cuando la muestra se encuentra en estado metálico (esto es, que la derivada r vs. T es positiva), un calentamiento implicaría un aumento en r y no una disminución como ellos observan. Mostraremos más adelante que aún en este caso es posible que el efecto se deba a calentamiento y no a un cambio en las propiedades de transporte del material en sí.

En un trabajo más reciente, se estudia la importancia del calentamiento por efecto Joule en la dependencia $i - V$ que muestran películas de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ⁵; los autores indican que si bien este último está presente, ellos encuentran un comportamiento $i - V$ no lineal de naturaleza intrínseca al material. Una crítica que puede hacerse en este trabajo es que no está claro el protocolo de medición. Se aclara que las mediciones fueron hechas a 4 terminales y se muestran curvas r vs T a varias corrientes. Si éstas fueron hechas en el mismo experimento, el resultado debe interpretarse cuidadosamente teniendo en cuenta una posible irreversibilidad en la dependencia de r vs. T como señalaremos más adelante.

Los cambios en la resistividad inducidos por la aplicación de campos eléctricos fueron recientemente estudiados en muestras policristalinas de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ⁶ (LPCMO(y)) y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ⁷ (LCMO(0.5)) por el grupo de Y. Sun. En el caso de LPCMO(y), los autores usan una muestra con $y=0.35$. En la figura 6.2 se muestran sus mediciones de ρ vs T a con corrientes $i = 0.01$ y 1 mA.

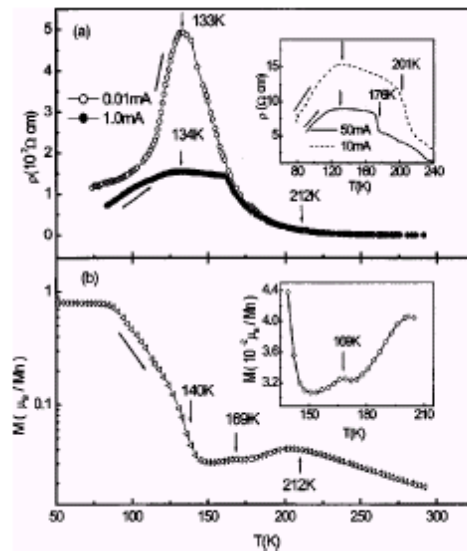


Figura 6.2: (a) Dependencia de ρ vs T para $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y=0.35$) con $i = 0.01$ y 1 mA. Inset: Dependencia con $i = 10$ y 50 mA. (b) $M(T)$ *zero field cooling* para $H=0.2$ T. Tomado de la referencia 6 .

La resistividad de baja temperatura se reduce al incrementar la corriente de medición. Los autores interpretan sus resultados en términos de la reducción de la distorsión en el octaedro Mn^{3+}O_6 . Esta distorsión favorece al CO por lo que los autores concluyen que la corriente desestabiliza a este estado. En el trabajo realizan además mediciones de módulo de Young y fricción interna que sustentan la imagen presentada. Sin embargo no se hace ninguna mención con respecto al efecto Joule como posible origen del fenómeno. Mostraremos que la histéresis que presenta este compuesto y otros similares en la transición aislante – metal de primer orden, es suficiente para explicar la reducción de la resistividad observada.

Debemos hacer notar que los dos últimos compuestos, presentan una histéresis anómala relacionada con efectos dinámicos como la que se presenta en la referencia 8. Este factor será crucial para el análisis de nuestros resultados.

Muchos otros trabajos han sido realizados para estudiar este fenómeno y aunque la lista que aquí se presenta no es completa, se incluye la fenomenología más importante considerada en el tema de dependencia $i - V$ en manganitas.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras de LPCMO(0.34) y $\text{La}_{5/8-0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LNCMO(0.4)) sintetizadas por el método de Liquid Mix descrito previamente.

En la Introducción se muestran las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico del sistema LPCMO(y), mientras que las del sistema LNCMO(y) se encuentran en el Capítulo 5. Las propiedades del LPCMO(0.34) pueden verse también en la referencia 9 y son similares a las de LPCMO(0.35) usado en la referencia 6. Sobre las muestras se realizaron mediciones de Corriente vs Tensión ($i - V$) y Resistividad vs Temperatura.

EXPERIMENTOS REALIZADOS

Se midieron curvas de $i - V$ en distintas configuraciones:

Configuración 1:

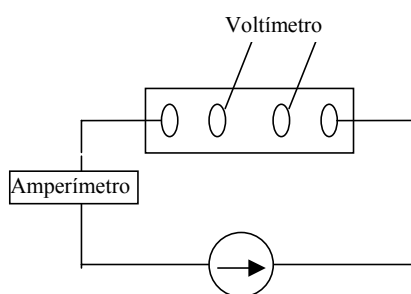


Figura 6.3: Esquema de la configuración 1 para la medición de la dependencia $i - V$.

Esta es la configuración clásica de medición a 4 terminales. En ella, se aplica la corriente con una fuente DC y se mide la tensión eléctrica en los dos terminales

restantes (por los que no circula corriente) con un voltímetro flotante. El problema que puede surgir en este caso es que debido a los largos tiempos necesarios para medir con el voltímetro, la muestra puede calentarse al hacer pasar la corriente. El tiempo de medición en esta configuración está determinado como el necesario para obtener una lectura estable en el voltímetro luego de la aplicación de la corriente y en nuestro equipo es del orden de 5 segundos.

Se realizaron mediciones aplicando una rampa continua o aplicando cada valor de corriente y luego apagándolo, en ambos casos fijando tensión o corriente.

Configuración 2:

En la figura 6.4 se muestra la configuración 2. La aplicación de corriente se realiza con un generador de señales, durante tiempos cortos (≈ 10 mseg). El circuito se completa con una resistencia en serie (R_L) y se mide tensión con un osciloscopio digital en los puntos marcados como V_1 y V_2 . V_1 es la tensión a 2 terminales y V_2/R_L es la corriente. Usando esta configuración se intentó minimizar los efectos de calentamiento reduciendo los tiempos de aplicación de la corriente.

Realizamos mediciones a corriente fija en función del tiempo para identificar efectos de calentamiento y estimar su orden de magnitud. El tiempo aproximado durante el cual se aplicó la corriente fue del orden de 100 mseg. Durante ese lapso no notamos efectos apreciables de calentamiento, como por ejemplo dependencia temporal de la tensión medida a corriente constante aplicada.

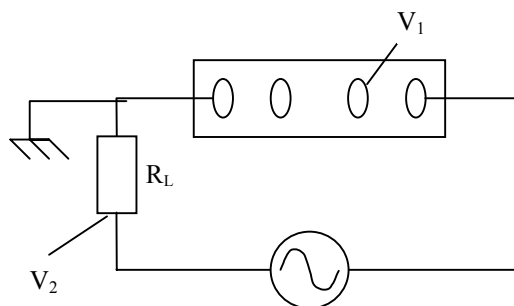


Figura 6.4: Esquema de la configuración 2 para la medición de la dependencia $i - V$. La corriente se obtuvo a través de V_2/R_L .

En esta configuración no se pueden despreciar las resistencias de los contactos y del cableado en serie, por lo que habremos de tenerlas en cuenta al analizar los resultados. Como se muestra en la figura, la configuración nos obliga a fijar un mismo punto de tierra para la medición simultánea de tensión y corriente, con lo cual por uno de los terminales por los que se mide (al menos) está circulando corriente.

Configuración 3:

El esquema de la configuración 3 es el mismo que el de la 2, sólo que las mediciones de V_1 y V_2 se realizaron con voltímetros mientras que se aplicó corriente continua con una fuente conectada en la misma forma en que se conecta al generador en la figura 6.4. En esta configuración están presentes los efectos de calentamiento aludidos en la configuración 1, por lo que debimos utilizar corrientes comparativamente bajas. Sin embargo utilizaremos estas mediciones para compararlas con las realizadas en la configuración 2.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

MEDICIONES A 4 TERMINALES (CONFIGURACIÓN 1)

En la figura 6.5 se muestran mediciones de r vs. T y de V vs. i para la muestra LPCMO(0.34) utilizando la configuración 1, entre 20 y 120 K.

En primer lugar vemos (a) que la dependencia de la resistividad con la temperatura es similar a la que presenta el compuesto LPCMO(0.35) estudiado en la referencia 6 (figura 6.2). La dependencia de ρ vs. T muestra una marcada histéresis, signo de la transición metal – aislante de primer orden. También podemos notar (b) una dependencia lineal entre la tensión y la corriente, lo cual indica que la resistencia eléctrica no se modifica con la corriente aplicada.

Las corrientes aplicadas van de 0 a 10 mA para $T = 20$ y 85 K y de 0 a 1 mA para $T = 100$ y 118 K, las máximas posibles dadas la resistencia de la muestra y la complianza de la fuente de corriente. El resultado indicaría que la resistencia de la muestra no varía en este rango de corrientes. En la referencia 6, los autores encuentran

que el cambio de resistividad a 85 K al pasar de $i = 0.01$ mA a 1 mA es de casi un 50%. Nuestras mediciones no muestran ese cambio hasta una corriente 10 veces mayor. Incluso a otras temperaturas en donde el cambio debería ser más notable aún, las curvas de V vs. i no se alejan apreciablemente del comportamiento lineal.

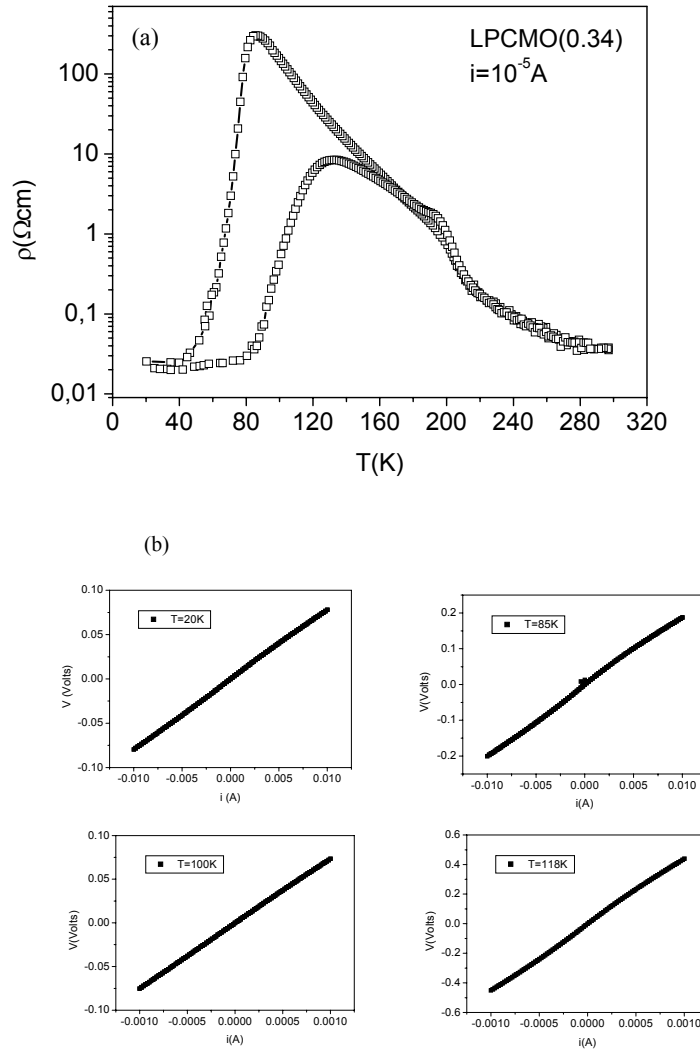


Figura 6.5: (a) ρ vs T para LPCMO(0.34) con una corriente de 0.01 mA enfriando y calentando a 2 K/min. (b) Curvas V vs. i para $T = 20, 85, 100$ y 120 K luego de enfriar a esas T .

En la figura 6.6 mostramos datos de ρ vs. T medidos con 5 valores de corriente distintos para LPCMO(0.34) (0.01, 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mA). Todas las corrientes fueron aplicadas durante la misma bajada de temperatura, cambiando cíclicamente desde $i = 0$.

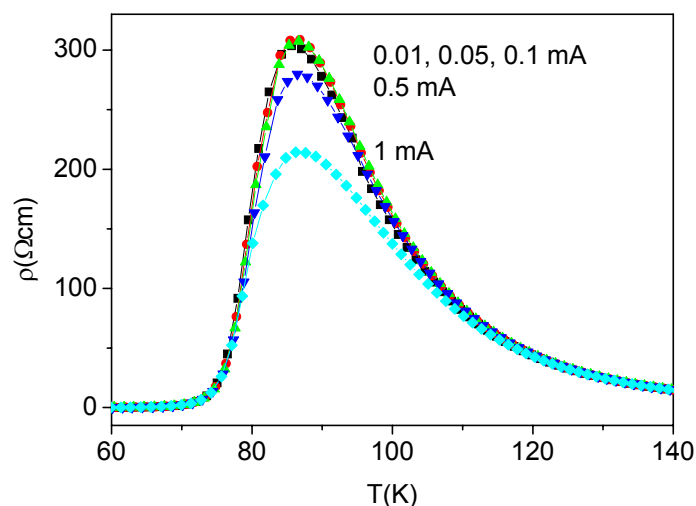


Figura 6.6: Resistividad vs Temperatura enfriando la muestra de LPCMO(0.34). La medición fue realizada ciclando la corriente de 0 a 1 mA en la misma bajada de temperatura.

Los resultados muestran que ρ medida con corrientes de 0.01 a 0.1 mA no se ve afectada, pero sorprendentemente se ve una reducción en la resistividad de la muestra para mayores corrientes en el rango que va desde 120 hasta 70 K aproximadamente, en contraposición con la dependencia lineal de la figura 6.5(b). A primera vista, este resultado podría ser interpretado como proveniente de la ruptura del CO. El efecto ocurre en un rango particular de temperaturas caracterizado por una histéresis anómala y por efectos dinámicos que ya han sido reportados en otras manganitas⁸. A continuación mostraremos que mediante estas mediciones no es posible descartar que el calentamiento esté jugando un rol importante en el fenómeno observado. Mas aún, mostraremos que la reducción de ρ parece ser un artificio relacionado con los efectos histeréticos mencionados.

Se debe hacer notar que, debido al efecto Joule en los contactos y el volumen, la muestra es forzada continuamente a realizar pequeños ciclados térmicos no deseados inducidos al aplicar y remover la corriente eléctrica. Este artificio también ocurre en

mediciones típicas en las cuales un único valor de corriente es encendido y apagado en cada temperatura de medición para evitar un calentamiento excesivo (La corriente circula a través de una serie entre los contactos y la muestra, por lo que la potencia disipada será: $P = i^2 (R_m + R_C)$, siendo R_m la resistencia de la muestra y R_C la resistencia de contactos, las cuales son $\sim 1 \text{ k}\Omega$ entre 70 K y 120 K).

Mostraremos ahora mediciones de r vs T realizadas siguiendo un protocolo particular para determinar si la ruptura del CO es significativa en nuestro caso. En la figura 6.7 mostramos dos mediciones de r vs T en bajadas de temperatura independientes, con corrientes de 0.01 y 1 mA. Para evitar los ciclos de enfriamiento y calentamiento a cada temperatura realizamos las mediciones sin apagar la corriente eléctrica, lo que nos asegura que la temperatura varía en forma monótona.

Mediante este procedimiento es esperable que haya un mayor efecto de calentamiento, pero si el efecto mostrado en la figura 6.6 no es un artificio, la reducción en la resistividad cuando se aplica una corriente alta debería observarse aún. El calentamiento debería modificar solamente la escala de temperatura. Entonces, por ejemplo, la temperatura de transición metal – aislante debería estar corrida respecto de una curva medida apagando la corriente entre mediciones.

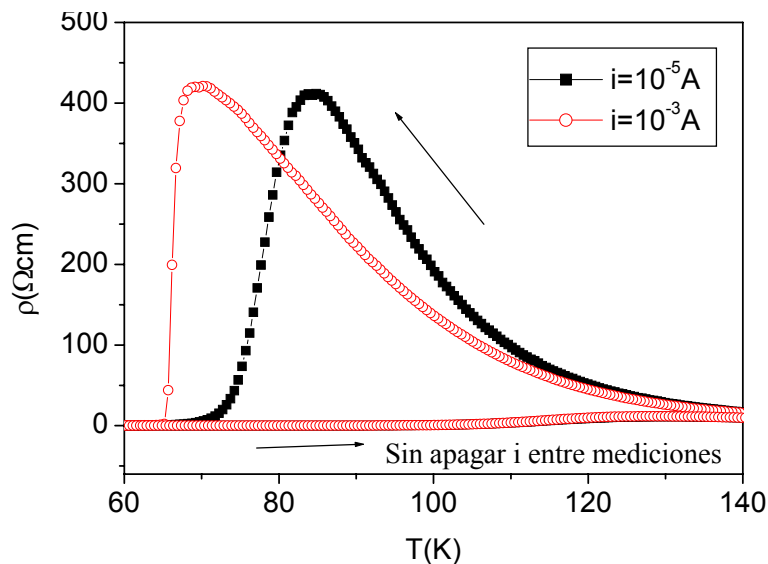


Figura 6.7: Mediciones independientes de ρ vs T para LPCMO(0.34) con $i = 0.01 \text{ mA}$ y 1 mA , sin apagarla entre mediciones.

El resultado es bastante distinto a lo que esperaríamos si el efecto de corriente de la figura 6.6 fuera la ruptura del estado aislante, de hecho, el pico de la transición metal – aislante llega aproximadamente al mismo valor de resistividad en ambos casos, sólo está corrido en temperatura como adelantamos que ocurriría si el único efecto fuera un calentamiento local de la muestra y no la ruptura del CO.

La diferencia en la temperatura de los picos surge sin duda debido a que la medición realizada con la corriente más alta presenta un mayor efecto de calentamiento que la realizada con la corriente más baja. El hecho de que ambos valores de resistividad sean similares, indica que el campo eléctrico no hace más que calentar la muestra en este experimento.

Queda descartado entonces que el efecto de corrientes eléctricas de este orden de magnitud puedan romper o debilitar apreciablemente el CO. El último resultado muestra que, usando la máxima corriente mostrada en el experimento de la figura 6.6, no hay una ruptura significativa del orden de carga. Pero entonces, aún necesitamos una explicación para la reducción de la resistividad que se observa en la fig. 6.6.

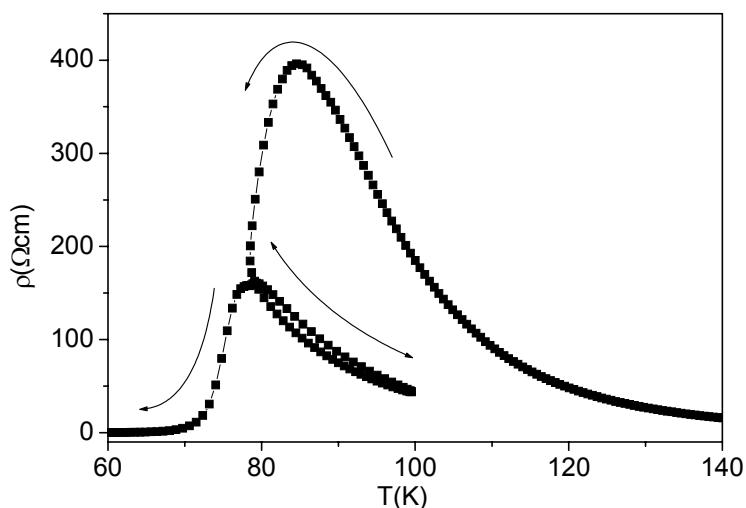


Figura 6.8: Medición de la resistividad vs temperatura para LPCMO(0.34) variando la temperatura como indican las flechas.

En la figura 6.8 se muestra una medición de r vs T en la cual en $T \approx 80$ K se invirtió la rampa de variación de temperatura. La secuencia de variación de temperatura

es la siguiente: T ambiente \rightarrow 80 K \rightarrow 100 K \rightarrow 20 K a 2 K/min. Las mediciones fueron realizadas con una corriente de 0.01 mA, la más baja utilizada en este trabajo, ya vimos que el efecto Joule no es significativo para $i < 0.1$ mA de modo que podemos despreciar el calentamiento en este caso.

Si invertimos la rampa de temperatura por debajo del pico, en lugar de obtener un aumento de la resistividad (lo cual sería esperable siguiendo un camino reversible) obtenemos una inesperada reducción de la resistividad. Este fenómeno ya fue visto en sistemas similares⁸. En muestras policristalinas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ dopadas con Fe, se observó que la pendiente de r vs. T depende de la historia previa de la muestra. En particular, se observó que al enfriar continuamente la muestra se observa una transición aislante – metal por debajo de la cual $\partial r / \partial T > 0$. Sin embargo, al invertir el sentido de la rampa de temperatura en ese rango la derivada cambia de signo abruptamente y, si se deja evolucionar al sistema a temperatura fija, la derivada comienza a aumentar (figura 6.9, extraída de 8). El incremento en la pendiente se atribuye a un aumento de la fase FM en función del tiempo, su valor negativo indica, por su parte, que la fase FM no percola inmediatamente por debajo del pico de r vs. T .

La pendiente positiva que se observa al enfriar continuamente se debe a una contribución dinámica a la resistividad. Esta contribución surge de la dependencia del contenido relativo de las fases con la velocidad de enfriamiento de la muestra, lo cual está relacionado con que el sistema se encuentra fuera del equilibrio en ese rango.

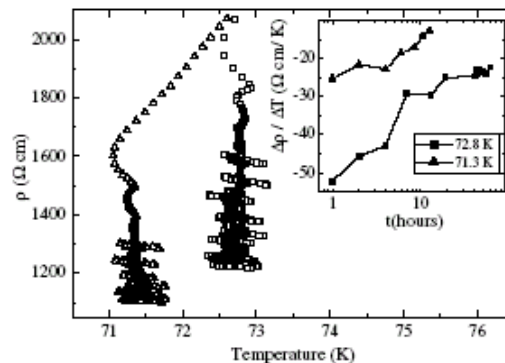


Figura 6.9: Relajación de r a 71.3 y 72.8 K. Mientras el sistema evoluciona se realizan pequeñas excursiones térmicas para evaluar $\partial r / \partial T$. Inset: $\partial r / \partial T$ vs t a esas temperaturas. Extraída de la ref. 8.

Una forma para explicar este comportamiento se esquematiza en la figura 6.10. En la figura se presenta la dependencia cualitativa de r vs. T para manganitas con distinto contenido de fase FM (f). El parámetro que se cambia para conseguir estas dependencias puede ser el tamaño de grano cerámico¹⁰ o el dopaje en el sitio A¹¹. En el dibujo se señalan las curvas extremas ($f = 0$ y $f = 1$). Los puntos indican la secuencia de una hipotética medición. La dependencia de r vs. T es de tipo aislante a alta temperatura. Al enfriar la muestra, comienzan a aparecer las inhomogeneidades y por lo tanto el comportamiento dinámico relacionado con la SF. En el caso particular del LPCMO(0.34), el comportamiento dinámico tiene una tendencia hacia aumentar el contenido de fase FM por lo que, al reducir la temperatura, habrá una reducción de la resistividad superpuesta a la dependencia mostrada. Esto provoca que la muestra vaya recorriendo las curvas de r vs. T correspondientes a muestras con contenido decreciente de fase FM al enfriarla. Si la contribución dinámica es muy significativa, puede ocurrir que la pendiente de r vs. T se invierta como se señala en la figura 6.10 en T_{im} . Sin embargo, esa inversión no está asociada con que la fase FM supere el límite de percolación, sino que se debe a la reducción de la resistividad dada por el incremento dinámico de la fase FM. De hecho, la muestra aún posee un contenido de fase FM tal que la dependencia de r vs. T es aislante (a T_0 en la figura 6.10). Si calentamos la muestra de T_0 a T_F , la dependencia de tipo aislante se hace entonces evidente. Si este comportamiento dinámico ocurre debido a que el sistema relaja a través de barreras de energía que separan a las fases que coexisten, la energía térmica a una temperatura T ayudará al sistema a saltar las barreras con energía menor o igual a $\sim k_B T$. Entonces si la muestra es enfriada otra vez hasta T_0 , no se observará una dependencia dinámica ya que las barreras cuya energía es comparable con $k_B T$ de ese rango ya fueron atravesadas. Entonces la dependencia de r vs. T “vuelve sobre sus pasos”.

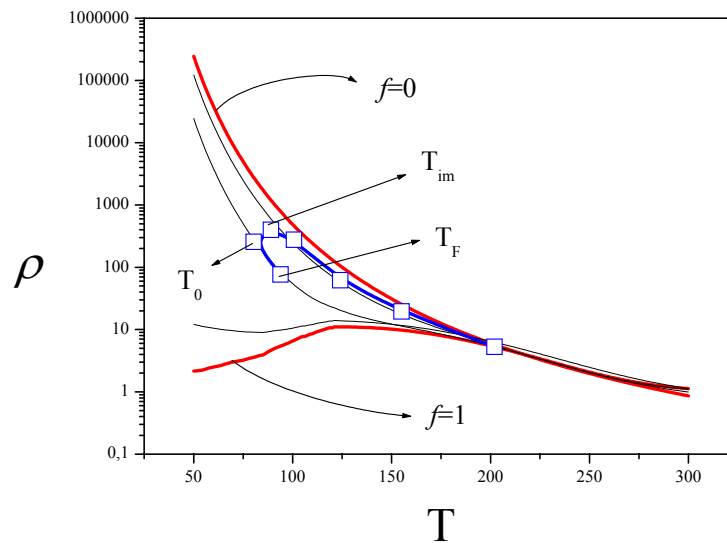


Figura 6.10: Dependencia cualitativa de ρ vs. T para muestras con distinto contenido de fase FM. Los puntos indican cómo sería una hipotética medición.

En nuestro caso la situación sería la siguiente: si la muestra se encuentra por ejemplo a 80 K con la corriente apagada y luego ésta es encendida por un corto tiempo, es esperable que haya un pequeño calentamiento local que puede no ser detectado por el termómetro debido a la inercia térmica del portamuestras y a la distancia a la que se encuentran la muestra y el sensor. Este calentamiento será tanto mayor cuanto mayor sea la corriente aplicada. Entonces es esperable que a mayor corriente aplicada la resistividad que se mida sea menor y si el termómetro no detectó el calentamiento, ese es el valor que sería registrado para $T = 80$ K. Si esto ocurre a cada temperatura debajo del pico, lo esperable es que la curva de ρ vs T correspondiente a una corriente i_1 esté por encima de la correspondiente a una corriente $i_2 > i_1$. Para temperaturas mayores que la del pico correspondiente a la transición aislante – metal, la curva de ρ vs T es reversible y un calentamiento daría lugar a una reducción de ρ por lo que este efecto tampoco puede descartarse como responsable del resultado para temperaturas altas.

La medición mostrada en la figura 6.8 es una fuerte evidencia de que los efectos térmicos no pueden ser descartados y que al menos deben ser considerados como posible origen de la reducción de la resistividad en el compuesto.

Importancia del Calentamiento por Efecto Joule

Se han realizado muchos trabajos con el objetivo de caracterizar la respuesta frente a la aplicación del campo eléctrico de distintos compuestos en los que las inhomogeneidades de carga son intrínsecas y juegan un rol preponderante. En cupratos se estudian actualmente efectos relacionados con el movimiento de *stripes* inducido por el campo eléctrico¹². En niquelatos y manganitas se han observado experimentalmente efectos que han sido explicados en términos de movimientos colectivos de carga y con el colapso del CO^{1-7, 13, 14}. Sin embargo, en el presente trabajo hemos encontrado que al menos no es obvio que los efectos de calentamiento por efecto Joule puedan ser descartados como responsables de los resultados experimentales observados en manganitas que exhiben efectos histeréticos anómalos.

A. N. Lavrov y col.¹⁵, han realizado un muy detallado trabajo en donde estudian la relevancia del calentamiento al aplicar campos eléctricos en $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, y llegan a la conclusión de que los efectos de conductividad no lineal observados están relacionados con el efecto Joule más que con movimientos colectivos de carga. Los autores diseñaron las películas especialmente para evitar el calentamiento. La geometría utilizada les permite concluir que la disipación de calor en la muestra es rápida por lo que el limitante es la disipación en el sustrato sobre el cual se crece la película delgada. La expresión que utilizan para calcular el incremento de temperatura debido al efecto Joule es la siguiente:

$$\Delta T = \frac{2P_l}{\kappa_{sub}}, \quad (6.1)$$

donde ΔT es el incremento en temperatura, P_l es la potencia disipada por unidad de longitud de la película delgada y κ_{sub} es la conductividad térmica del sustrato. La potencia se estima en términos del campo eléctrico aplicado, la geometría y la resistividad de la muestra.

En nuestro sistema, la potencia se disipa en el contacto eléctrico y la muestra. El calor debe ser conducido a través de la muestra hasta el portamuestras de Cu, cuya alta conductividad térmica hace que el calor se disipe rápidamente comparado con lo que tarda en el material en estudio. Aquí utilizaremos una expresión similar adecuada a nuestra geometría. Para deducirla partimos de la ley de Fourier para el transporte de calor. En la figura 6.11 se muestra la geometría involucrada.

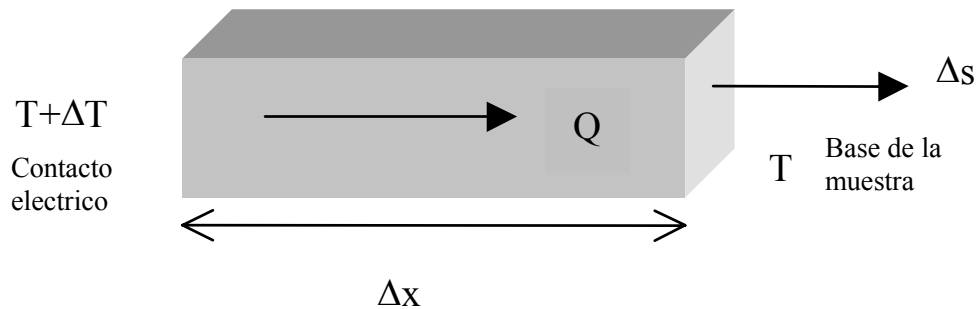


Figura 6.11: Esquema del fragmento de muestra por el cual circula el calor en nuestro modelo.

Supondremos que el calor es conducido por una fracción del material con la geometría mostrada. La ecuación para la conducción del calor es entonces:

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa \cdot \Delta s \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (6.2)$$

donde Q es el calor generado en el contacto, κ es la conductividad térmica de la muestra, Δs la sección a través de la cual se conduce el calor, Δx la longitud a través de la cual fluye el calor y ΔT la diferencia de temperatura entre los dos extremos indicados en la figura. Despejando ΔT :

$$\Delta T = \frac{P \cdot \Delta x}{\kappa \cdot \Delta s} = \frac{i^2 R \cdot \Delta x}{\kappa \cdot \Delta s}, \quad (6.3)$$

donde P es la potencia disipada, i es la corriente aplicada y R es la resistencia de contactos. Según nuestro modelo, la temperatura de la muestra será inhomogénea. El extremo marcado a $T+\Delta T$ es el contacto eléctrico de la muestra y el extremo opuesto está en la base de la muestra, en contacto con el portamuestras. Como orden de magnitud para Δs se tomó el tamaño aproximado del contacto. La conductividad térmica

fue estimada a partir del valor correspondiente a diferentes manganitas en $\kappa=0.02$ W/cm-K¹⁶.

Los valores utilizados para el cálculo fueron una corriente de medición de 10 mA (que es la máxima corriente usada en las referencias 6 y 7), una $R \approx 1$ k Ω y los factores geométricos correspondientes a nuestro caso ($\Delta x=0.1$ cm, $\Delta s=0.01$ cm²). Consideramos además que puede haber un flujo de calor equivalente por el cable de medición, el cual también está térmicamente anclado al portamuestras*. Con esto estimamos que en nuestra muestra se produce un calentamiento local del orden de 25 K. Considerando que la ventana de temperaturas en que el sistema presenta histéresis anómala es de aproximadamente 30 K (ver figura 6.6), este calentamiento resulta suficiente para apantallar cualquier otro efecto relacionado con cambios de resistividad eléctrica. Cabe comentar aquí que la conductividad térmica utilizada corresponde a muestras monocristalinas, en muestras policristalinas es esperable que ésta sea menor dado que los granos cerámicos no tienen un contacto térmico perfecto entre sí y por lo tanto el calentamiento podría ser aún mayor.

No debe perderse de vista que este calentamiento local aproximado implica que, en el caso de muestras policristalinas y monocristalinas, la temperatura es inhomogénea. Como la resistencia se mide a través de un camino que incluye la parte de la muestra que está sometida al calentamiento es razonable pensar que la resistencia eléctrica se modifique.

De la figura 6.8, podemos ver que un calentamiento de 20 K no detectado por el termómetro puede conducir a una reducción de más del 50 % en la resistencia, valor comparable al reportado en la referencia 6.

Para explicar nuestro resultado supongamos un modelo muy simplificado en el que consideramos que hay un ion Mn³⁺ y un ion Mn⁴⁺ que participan de una unión Mn –

* El factor $(\kappa \Delta s)/\Delta x$ de la ecuación (6.2) es quien da el orden de magnitud del flujo de calor, y en el caso de los cables de Cu es de 0.0004 W/K, un 20 % del factor correspondiente a la manganita, estimado aquí en 0.002 W/K. Esta sobre-estimación, sin embargo, compensa no haber considerado otras vías de conducción dentro de la muestra.

O – Mn. Calcularemos la tensión que se debe aplicar a ese sistema para delocalizar al electrón e_g del Mn^{3+} . Luego usaremos ese valor para estimar la tensión macroscópica que habría que aplicar a una muestra real.

De nuestras mediciones en LPCMO(0.4), sabemos que el campo magnético necesario para la ruptura del CO es del orden de 2 T a 100 K. Esto equivale a entregar una energía $\varepsilon = 2 \times 10^{-5} \text{eV}$ a cada ion Mn^* . La energía que hay que entregar a un electrón e_g es:

$$\varepsilon = e \cdot V_l$$

Para entregar esa energía con un campo eléctrico al electrón e_g del Mn^{3+} , habrá que aplicar sobre la unión Mn – O – Mn una tensión de $V_l = 2 \times 10^{-5} \text{V}$. Ese potencial, dada la distancia entre los iones ($d_{Mn-O-Mn} \approx 0.5 \text{nm}$), resulta en un campo eléctrico de 400 V/cm. Si tuviéramos que aplicar una tensión eléctrica sobre una muestra típica ($\approx 1 \text{cm}$ de longitud) para lograr ese campo, deberíamos aplicar $V \approx 400 \text{Volts}$. Para la resistencia típica a 100 K, que es de $1 \text{k}\Omega$, esto corresponde a una corriente de 400 mA. Hemos visto que para una corriente de 10 mA los efectos de calentamiento son muy significativos, por lo que este valor está claramente fuera del rango seguro de trabajo.

MEDICIONES A 2 TERMINALES (CONFIGURACIONES 2 Y 3)

Analizaremos ahora la dependencia Tensión – Corriente en mediciones a 2 terminales (Configuraciones 2 y 3). Previamente mencionamos que algunos autores observaron efectos de reducción de la resistencia eléctrica de manganitas al realizar mediciones a dos terminales. Un ejemplo de estos casos es el trabajo de Babushkina y col. ², quienes realizan un extenso y completo trabajo en películas de $(La_{0.5}Pr_{0.5})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. En ese trabajo los autores observan una variedad de efectos entre los cuales se encuentra la reducción de la resistividad mediante la aplicación de tensiones eléctricas crecientes, que es atribuido a la ruptura del CO inducida por el

* Suponiendo que el momento magnético del Mn es del orden de $1 \mu_B$, con $\mu_B \approx 10^{-5} \text{eV/T}$. Esto es una subestimación ya que el momento magnético del Mn es de 3 a $4 \mu_B$.

campo eléctrico aplicado. Sin embargo, los autores aclaran que las mediciones en las que el efecto se observa fueron realizadas a dos terminales, debido a la alta resistencia de la muestra utilizada.

Mostraremos que los efectos que se observan no están relacionados con la ruptura o debilitamiento del CO sino que tienen que ver con el transporte a través de la interfase Contacto – Oxido por la que circula una corriente eléctrica y que no es un fenómeno inherente a las manganitas sino a un conjunto más amplio de materiales. De hecho, mostraremos que el efecto puede observarse incluso a temperatura ambiente, a la cual aún no se ha desarrollado el CO, por lo que los argumentos deben ser revisados.

En la figura 6.12 mostramos una medición de Tensión vs Corriente realizada en la configuración 2 (2 terminales) con una $R_L = 1k\Omega$, para una muestra de LNCMO(0.4) a 150 K. A esa temperatura el compuesto presenta coexistencia de fases CO y FM (ver capítulo 3). La experiencia fue realizada aplicando una rampa triangular de tensión de aproximadamente 3 V pico a pico sobre la muestra con R_L en serie.

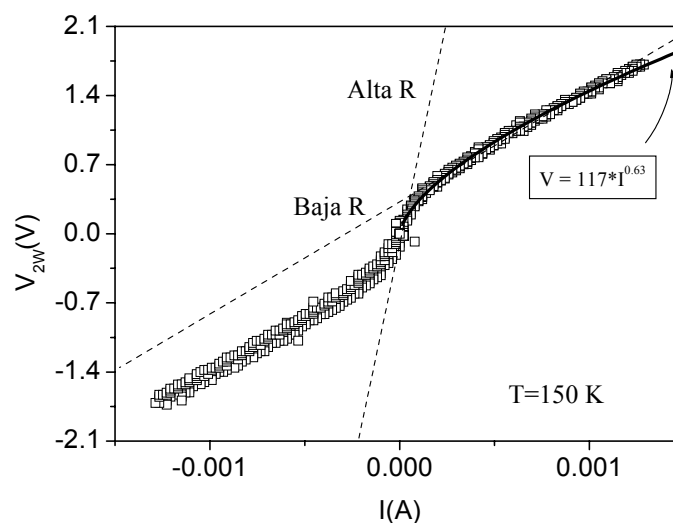


Figura 6.12: Dependencia de la Tensión con la Corriente para LNCMO(0.4) luego de enfriar la muestra a 150 K, medida en la configuración 2.

Vemos que la dependencia $V - i$ es no lineal y, al igual que en el trabajo de Babushkina y col.², la no linealidad se evidencia en una reducción de la resistencia eléctrica. En el sistema LPCMO(0.34) obtuvimos resultados similares.

Si la reducción en la resistencia eléctrica se debiera a algún efecto del campo eléctrico sobre el CO, entonces sería esperable que el efecto mostrado en la figura 6.12 sólo apareciera en rangos de temperatura en los que la muestra tiene alguna fracción en volumen formada por el estado de CO. Sin embargo, hemos observado que el mismo resultado se obtiene en LNCMO(0.4) si se realiza un experimento análogo a temperatura ambiente, muy por encima de la temperatura en que el orden de carga se empieza a desarrollar (figura 6.13).

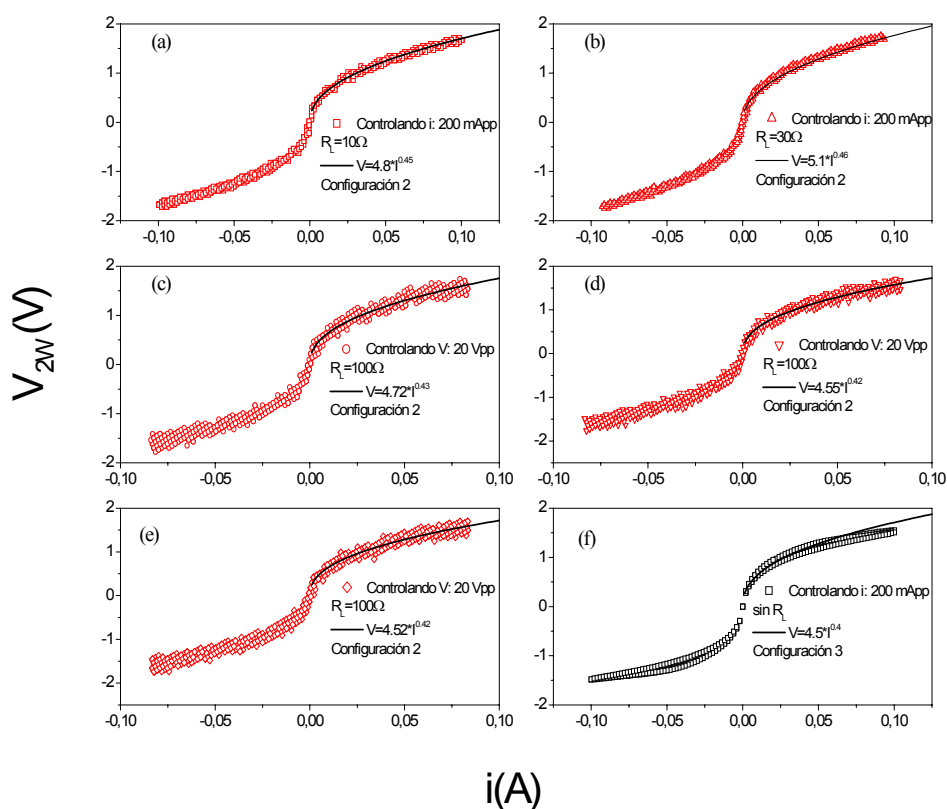


Figura 6.13: Dependencia de la Tensión con la Corriente para LNCMO(0.4) a temperatura ambiente. Se muestran mediciones en las cuales se usaron V ó i como variable de control. (a) – (e) fueron medidas en la configuración 2, (f) fue medida en la configuración 3.

El resultado indica que la variación de la resistencia no está relacionada siquiera con la existencia del estado de orden de carga. En todos los casos la dependencia V vs. i a 2 terminales presenta una dependencia de tipo $V \propto i^\eta$, con $\eta = 0.4 - 0.6$. Mediciones en muestras de LPCMO(0.34) a temperatura ambiente (fig. 6.14) mostraron resultados

similares, lo que indica que este fenómeno tampoco está relacionado con el LNCMO(0.4) en particular.

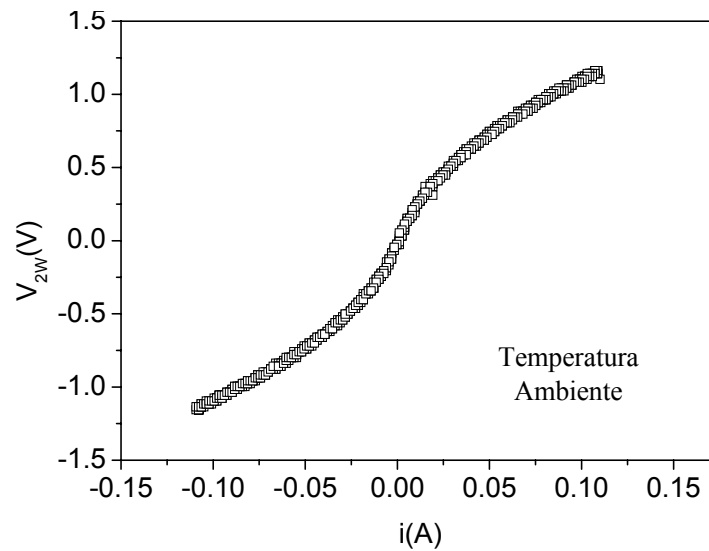


Figura 6.14: Tensión a 2 terminales vs Corriente para LPCMO(0.34) a T ambiente en configuración 2.

La dependencia observada se repite midiendo en configuración 3, es decir a 2 terminales pero utilizando una fuente de corriente y un voltímetro, con una rampa “lenta” de tensión. En la figura 6.15 se presenta una medición en configuración 3 para la muestra de LPCMO(0.34) a T ambiente. El ajuste mostrado corresponde a $V \propto I^{0.6}$.

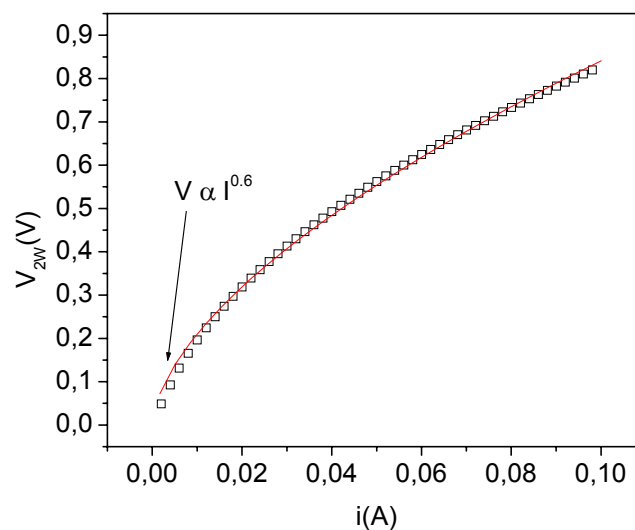


Figura 6.15: Tensión a 2 terminales vs Corriente para LPCMO(0.34) a temperatura ambiente en configuración 3.

La dependencia tensión – corriente medida de este modo presenta las mismas características no lineales, por lo que concluimos que el fenómeno no es un artificio dependiente del equipamiento utilizado. Sin embargo, debe aclararse que es esperable que el efecto del calentamiento sea más notorio en este caso al compararlo con las mediciones relativamente rápidas de la configuración 2.

En distintos compuestos se ha observado que la dependencia de la tensión con la corriente a temperatura ambiente tiene características similares a las que aquí mostramos cuando se introduce a la muestra en estructuras con interfases Metal – Óxido. Por ejemplo el efecto fue observado en películas de (Ba,Sr)TiO₃, SrZrO₃, SrTiO₃, Ca₂Nb₂O₇ y TaO₅ con contactos de Pt y Au¹⁷, en monocristales de La_{1-x}Ca_xMnO₃, La_{1-x}Sr_xMnO₃, La_{1-x}Ba_xMnO₃ con contactos de Ag¹⁸ y muestras cerámicas de LaCoO₃, La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, SrFeO_{2.7}, RuSr₂GdCu₂O₃ e YBa₂Cu₃O₇ con contactos de Pt¹⁹. Los autores sostienen que el comportamiento obtenido se relaciona con un efecto a nivel de la interfase Metal – Óxido. En un trabajo, mediante un análisis de espectroscopía de impedancia, aseguran que el efecto ocurre en una zona no mayor de 10 nm dentro del óxido¹⁹.

Dada la variedad de compuestos en los que el efecto está presente, queda descartado que el mismo sea una característica intrínseca de las manganitas y parece relacionado con un grupo más amplio de compuestos a los que se introduce en estructuras “tipo capacitor” Metal – Óxido – Metal. En estudios de transporte eléctrico en aislantes y semiconductores, se ha visto que el factor dominante pueden ser la limitación de corriente dada por el campo eléctrico que genera la carga acumulada en la interfase metal – óxido (*space charge limited currents* o SCLC)²⁰ y la conducción limitada por emisión termiónica (TELC)²¹ entre otros. Estos efectos presentan dependencias $i - V$ no lineales, el SCLC por ejemplo presenta una dependencia de tipo $V \propto I^\eta$, con $\eta = 0.5$. El ajuste de nuestros resultados con este tipo de dependencia dio valores de $\eta \approx 0.4 - 0.6$ (ver figuras 6.12, 6.13 y 6.15), por lo que este mecanismo o uno similar podría ser el responsable de la particular forma de las curvas $i - V$ obtenidas.

Un modelo sencillo y aproximado de la dependencia $i - V$ en el mecanismo de SCLC puede hacerse suponiendo que la muestra es el dieléctrico de un capacitor como se esquematiza en la figura 6.16.

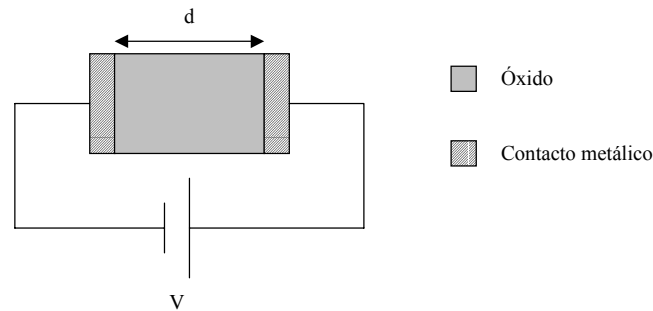


Figura 6.16: Esquema utilizado para explicar la dependencia no lineal en un mecanismo tipo SCLC.

Si suponemos que la muestra está entre dos electrodos metálicos plano paralelos, se cumple que:

$$Q = C \cdot V,$$

siendo Q la carga que se acumula en las placas, C la capacidad del dispositivo y V la tensión aplicada. La corriente se puede estimar si se conoce el tiempo (τ) de tránsito de la carga Q entre los electrodos.

$$i \approx \frac{Q}{\tau}$$

h se puede expresar en términos de la velocidad de arrastre del electrón (v_d), o sea la velocidad media del electrón debida al campo eléctrico aplicado y a los choques con las impurezas en el material.

$$\tau \approx \frac{d}{v_d}$$

La velocidad de arrastre es proporcional al campo eléctrico y éste es proporcional a la tensión aplicada por lo que resulta:

$$i \approx \frac{Q \cdot v_d}{d} \propto V^2,$$

lo cual da cuenta cualitativa de nuestros resultados.

CONCLUSIONES

En el estudio de los efectos de variación de la resistencia eléctrica en manganitas, ya sea en películas delgadas, monocristales o muestras cerámicas, no ha habido en general un análisis adecuado de la importancia del calentamiento por efecto Joule. Mediante mediciones en LPCMO(0.34) cerámico, hemos mostrado que los efectos del campo eléctrico reportados en manganitas, deben estar seriamente afectados por el calentamiento por efecto Joule. Vimos que es posible reproducir cualitativamente la reducción de la resistividad observada por algunos autores invirtiendo las rampas de variación de temperatura, situación similar a la que ocurre cuando se realizan experimentos a 4 terminales en las que la corriente se apaga entre mediciones.

Nuestros resultados indican que el calentamiento en las mediciones de r vs T resulta en una reducción de la resistividad que puede ser mal interpretado como una ruptura del CO. Esto ocurre en los rangos de temperatura en que las manganitas presentan efectos anómalos de histéresis térmica como los reportados en la referencia 8, relacionados con que estas manganitas se encuentran fuera del equilibrio.

Mostramos además, mediante cálculos sencillos, que el calentamiento local por efecto Joule en nuestras mediciones es del orden de los 25 K con una corriente de 10 mA, los cuales son suficientes para provocar variaciones en la resistividad y otros drásticos cambios en los materiales en estudio. Una estimación cruda indica además que las tensiones necesarias para producir la ruptura del CO están muy por encima de los valores que vimos que producen calentamiento significativo.

No cabe duda de que nuestros resultados no son suficientes para descartar que los campos eléctricos puedan debilitar al estado de orden de carga, pero mostramos que puede surgir la duda sobre el posible origen de los resultados en un artefacto relacionado con la histéresis. De hecho, en trabajos recientes^{22, 23}, se estudiaron cambios en la resistividad eléctrica de manganitas y se determinó que éstos pueden atribuirse a transiciones de fase localizadas en regiones del orden de los nm inducidas por el calentamiento por efecto Joule en las regiones metálicas del material más que a efectos de delocalización de carga.

Vimos además que cuando se realizan mediciones a 2 terminales, ocurre una variación de la resistencia eléctrica que no está relacionada con cambios de propiedades en volumen (en las manganitas serían cambios en el CO), sino que tendrían que ver con propiedades de transporte en la interfase entre el contacto eléctrico y la muestra. Esto último se sustenta en que el efecto se observó en una gran cantidad de compuestos en los cuales existen estados de carga localizada distintos del orden de carga. Sobre este tema no existe aún una teoría y es necesario más trabajo en este área para explicar las propiedades de transporte en las interfases Metal – Óxido.

Más allá de los resultados observados, está claro que no se puede descartar aún que en alguna manganita el campo eléctrico pueda llegar a producir una reducción o debilitamiento en el CO. Sin duda el fenómeno merece más estudio, pero hemos visto que en la mayoría de las referencias presentadas, quedan puntos significativos sin analizar, llevando a los autores a conclusiones al menos cuestionables. Por supuesto que sería incorrecto atribuir la conductividad no lineal observada en manganitas sólo al calentamiento por efecto Joule. Sin embargo, las tensiones y/o corrientes eléctricas necesarias para producir cambios en la resistividad eléctrica están claramente fuera del rango “seguro”, por lo que se debe tener especial cuidado para diferenciarlo del movimiento colectivo de carga al que generalmente se asocian los resultados.

¹ A. Asamitsu y col., Nature 388, 50 (1997).

² N. A. Babushkina y col., Phys. Rev. B 59, 6994 (1999).

³ C. N. R. Rao y col., Phys. Rev. B 61, 594 (2000).

⁴ S. Parashar y col., Solid State Comm. 114, 295 (2000).

⁵ P. Padhan y col., Phys. Rev. B 70, 134403 (2004).

⁶ Y. Q. Ma y col., Phys Rev. B 70, 54413 (2004).

⁷ Y. Q. Ma y col., Solid State Comm. 133, 163 (2005).

⁸ P. Levy y col., Phys. Rev. Lett. 89, 137001 (2002).

⁹ J. A. Collado y col., Chem. Mater. 15, 167 (2003).

¹⁰ P. Levy y col., Phys. Rev. B 62, 6437 (2000).

¹¹ M. Uehara y col., Nature 399, 560 (1999).

-
- ¹² C. Morais y col., Phys. Rev. B 58, 453 (1998).
- ¹³ M. Fiebig y col., Science 280, 1925 (1998).
- ¹⁴ S. Yamanouchi y col., Phys. Rev. Lett. 83, 5555 (1999).
- ¹⁵ A. N. Lavrov y col., Phys. Rev. B 68, 94506 (2003).
- ¹⁶ J. L. Cohn y col., Phys. Rev. B 56, R8495 (1997).
- ¹⁷ A. Beck y col., Appl. Phys. Lett. 77, 139 (2000).
- ¹⁸ N. A. Tulina y col., Physica C 385, 563 (2003).
- ¹⁹ S. Tsui y col., Appl. Phys. Lett. 85, 317 (2004).
- ²⁰ A. Rose, Phys. Rev. 97, 1538 (1955).
- ²¹ R. I. Frank, J. G. Simmons, J. Appl. Phys. 38, 832 (1967).
- ²² M. Tokunaga, Y. Tokunaga, and T. Tamegai, Phys. Rev. Lett. **93**, 37203 (2004).
- ²³ M. Tokunaga, H. Song, Y. Tokunaga, and T. Tamegai, Phys. Rev. Lett. **94**, 157203 (2005).

Capítulo 7

Modelo Termodinámico para la Separación de Fases

Hasta ahora vimos que el estado fundamental de algunas manganitas está caracterizado por la coexistencia de dos o más fases, estado que se conoce como separación de fases (SF), la cual juega un rol esencial en la explicación del efecto de CMR¹, si bien aún no existe una teoría formal para explicarla. En este capítulo abordaremos un estudio termodinámico del estado de separación de fases a bajas temperaturas ($T < 60$ K). Para ello implementamos un procedimiento para obtener las energías libres de las fases en coexistencia en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LPCMO(y)) con $y=0.4$, compuesto que presenta separación de fases. El método se basa en mediciones de calor específico y magnetización bajo la aplicación de campo magnético.

El estado de separación de fases puede obtenerse, dentro de un marco de trabajo fenomenológico, bajo la hipótesis de que el desorden químico y estructural da origen a una distribución de temperaturas de transición de campo medio, que resultan en una distribución no uniforme de la densidad de energía libre para cada una de las fases.

Mediante este procedimiento obtuvimos la dependencia de la fracción relativa de las fases que coexisten con el campo magnético y la temperatura. Los cálculos contemplan las características de un estado fuera del equilibrio típicas del estado de coexistencia de fases para permitir la comparación de mediciones magnéticas con las predicciones del modelo.

Finalmente, construimos un diagrama de fases que incluye las propiedades estáticas y dinámicas del sistema, mostrando la existencia de regímenes bloqueados y no bloqueados característicos del estado de SF.

INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, gran parte de los trabajos de investigación en manganitas se han dedicado al estudio del estado de separación de fases, sin embargo, su verdadera naturaleza aún da lugar a controversias. Los mecanismos propuestos hasta ahora para explicar la separación de fases, están generalmente relacionados con procesos electrónicos^{1,2,3}, o desorden químico⁴ y estructural^{5, 6}. También se cree que las distorsiones de la red y la presencia de deformaciones tienen una influencia importante en el estado de equilibrio de las manganitas^{7,8}.

La presencia de desorden en manganitas puede conducir a un diagrama complicado de energía libre que resulta en la formación de estados caracterizados por la presencia de inhomogeneidades espaciales inducidas por la competencia entre fases⁹. En transiciones de primer orden, se ha mostrado que la presencia de impurezas puede conducir, bajo ciertas circunstancias, a que las temperaturas de transición locales se dispersen, llevando al sistema a un estado inhomogéneo y, como consecuencia, suavizando la transición¹⁰.

El estudio teórico de la influencia del desorden en las manganitas, dada su dificultad, ha avanzado sobre todo en trabajos computacionales. En recientes trabajos, se han desarrollado modelos microscópicos de manganitas en los cuales se logra obtener un estado de SF introduciendo desorden en las constantes de acoplamiento y de hopping. Por ejemplo, A. Moreo y col.¹¹, realizan un estudio de Monte Carlo en donde introducen desorden en la constante de hopping de los electrones e_g y en la constante de intercambio AFM entre los espines t_{2g} debido a la deformación de los ángulos de las uniones Mn – O – Mn. Como resultado obtienen que es posible que el estado de SF esté caracterizado por la coexistencia de clústeres gigantes FM y CO como parecen indicar las evidencias experimentales⁴.

J. Burgy y col.¹², mostraron que el estado de SF en manganitas y otros óxidos de metales de transición se ve favorecido si en un modelo de tipo Ising se introduce desorden a través de una distribución uniforme de constantes de acoplamiento AFM. El modelo sugiere que el desorden dispara la formación de clústeres pero la fuerza

impulsora es la competencia entre estados con energías similares. También se mostró¹³ la necesidad de que el desorden sea cooperativo para obtener resultados de CMR comparables con los obtenidos experimentalmente.

Por otra parte, H. Aliaga y col.¹⁴ mostraron que la inclusión de desorden en los modelos de las manganitas es capaz de abrir una ventana en la línea del diagrama de fases que separa a las fases FM y CO, como se esquematiza en la figura 7.1 tomada de esa referencia. Al incluir desorden, aparece una zona en el diagrama de fases en la que se observan comportamientos dinámicos relacionados con las fases que coexisten.

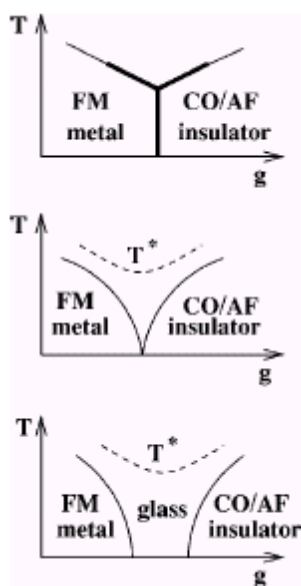


Figura 7.1: Diagrama de fases general para un sistema en que compiten las fases FM y CO. De arriba a abajo aumenta el desorden. g es algún parámetro necesario para que ocurra la transición de fases. La figura fue tomada de la referencia 14.

En principio, es esperable que la coexistencia de fases FM y CO en las manganitas implique que exista un cierto grado de frustración en las interacciones dando lugar a un comportamiento de tipo vítreo. De hecho, las propiedades de las manganitas presentan características dinámicas, en particular en los rangos en que hay SF. Estos efectos se estudian actualmente con un fuerte grado de atención^{15, 16, 17, 18}.

Algunos trabajos se han presentado reportando comportamientos dinámicos atribuidos a la interacción de clústeres en el estado de SF^{19, 20, 21}, más que a la

competencia entre el doble intercambio y el super intercambio^{16, 17}. También se observaron efectos de rejuvenecimiento y envejecimiento similares a los observados en vidrios de espín²².

En muchos de estos trabajos, el desorden aparece como el parámetro esencial para la formación de este tipo de estado y se postula como el responsable de que se abra esa “ventana” en el diagrama de fases entre los estados FM y CO^{14, 23, 24}.

Por otro lado, es esperable que la misma separación de fases provoque la existencia de tensiones entre las fases en juego. Algunos autores interpretan que esto hace que existan barreras de energía que separan a los posibles estados (FM y CO). En la referencia 24, se propone que el sistema evoluciona a través de una distribución de barreras de energía entre ambos estados de manera jerárquica. Estas barreras provocan que la fracción relativa de las fases en coexistencia se encuentre congelada a baja temperatura.

En este capítulo, proponemos una forma alternativa al enfoque microscópico para estudiar el estado de SF, agregando el ingrediente del comportamiento dinámico.

Nuestra propuesta consiste en estudiar este estado en LPCMO(0.4) a través de consideraciones termodinámicas. Construiremos los potenciales termodinámicos para las fases FM y CO utilizando mediciones de calor específico y magnetización. Dado que las energías libres de las fases en juego son muy cercanas, si agregamos algún tipo de desorden al modelo, se hace posible que un estado inhomogéneo sea estable.

El estudio puede hacerse porque en esta manganita existe la posibilidad de obtener fases homogéneas metaestables por largos tiempos, lo que permite medir el calor específico de las fases FM y CO puras en un amplio rango de temperaturas que incluye el rango en que se observa la separación de fases (entre 2 K y 60 K).

El estado de SF se modeló a partir de dos hipótesis principales: i) La SF resulta de una densidad inhomogénea de las energías libres de cada una de las fases en juego; esta inhomogeneidad puede estar relacionada con el desorden inducido por la sustitución química. ii) La respuesta del sistema en el estado de SF de fases está gobernada por una dinámica jerárquica, con barreras de energía que dependen del estado del sistema y divergen al acercarse al equilibrio.

En los modelos microscópicos se introduce el desorden como modificaciones aleatorias de las constantes de acoplamiento entre espines, en este caso, supondremos que existe una densidad inhomogénea de energía libre para cada una de las fases. La fracción relativa de las fases en coexistencia, estará dada por la integración de la energía libre total en el volumen de la muestra.

Nuestro enfoque está directamente relacionado con el enfoque microscópico, ya que una distribución de constantes de acoplamiento en un sistema magnético conduce a una distribución de temperaturas de transición (ver por ejemplo referencia 25 cap. 31) y, dentro de la teoría de Landau de las transiciones de fase, esto conduce a una distribución no homogénea de la energía libre.

Por otro lado, el rango en el cual hay SF está caracterizado por fuertes efectos dinámicos que ocultan el estado de equilibrio del sistema. Por eso utilizaremos las hipótesis y resultados presentados en la referencia 24 para tener en cuenta que el estado de SF en un experimento depende de las condiciones (valor de campo magnético aplicado, tiempo durante el que se aplica, experimento FC ó ZFC) en que se realiza la medición. El estudio se focalizará en el rango de baja temperatura ($T < 60$ K).

Nuestro objetivo principal es obtener la dependencia en temperatura y campo magnético de la fracción relativa de las fases en coexistencia a partir de mediciones de calor específico, para compararla con la que se obtiene a partir de mediciones de magnetización.

CARACTERÍSTICAS DEL $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($y = 0.4$)

El compuesto LPCMO(y) es uno de los sistemas con SF más estudiados⁴. Su diagrama de fases estático, en función de y , temperatura y campo magnético, es ampliamente conocido^{4, 26}. En particular, el compuesto con $y=0.4$, pertenece al rango ($0.3 \leq y \leq 0.4$) en que hay numerosas evidencias de SF^{27, 28, 29,30}. En la figura 7.2 se muestra la dependencia en temperatura de la magnetización DC, medida con un campo aplicado de 1 Tesla.

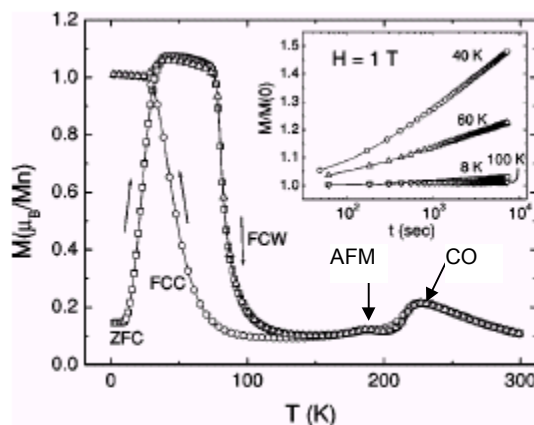


Figura 7.2: M vs. T para LPCMO(0.4) medida en modos FC y ZFC con un campo aplicado de 1 Tesla.

Inset: Dependencia temporal de la magnetización a temperatura constante (referencia 31).

En la figura 7.2 se muestran las propiedades magnéticas del material medidas bajo la aplicación de un campo de 1 Tesla en modos ZFC y FC. Al reducir la temperatura, la muestra atraviesa una transición del estado paramagnético al CO en T_{CO} , 220 K. Bajando un poco más, un pequeño pico en la magnetización a 180 K indica la aparición del estado AFM³². En $T_C = 70$ K (90 K al calentar), aparece el estado FM que coexiste con el estado AFM CO mayoritario, formando un estado inhomogéneo de SF⁴. La magnetización muestra considerables efectos dinámicos en un rango de temperatura que se extiende desde T_C bajando hasta $T_B \approx 20$ K, como se muestra en el inset de la figura 7.2, señalando el crecimiento de la fase FM frente a la CO.

La temperatura T_B (que depende del campo magnético aplicado) es la temperatura de bloqueo, por debajo de la cual los efectos de relajación desaparecen.

Más aún, el estado magnético por debajo de T_B depende de la historia magnética y térmica de la muestra. Si el material es enfriado en modo ZFC, la magnetización a 2 K presenta un valor bajo comparado con la magnetización de saturación de una muestra puramente FM. Este valor se mantiene al calentar hasta T_B , por encima de la cual la magnetización ZFC aumenta hasta mezclarse con la curva FC.

Si se somete al compuesto a la aplicación de un campo magnético creciente a baja temperatura, la muestra atraviesa una transición metamagnética de un estado mayormente CO a uno preponderantemente FM (figura 7.3 (a)). En la figura 7.3(b) se

muestra en líneas la singular dependencia en temperatura del campo magnético necesario para lograr esa transición (H_m) para LPCMO(0.4) junto con la de otros compuestos obtenido a partir de curvas de M vs. H como las de la figura 7.3(a).

La dependencia para H_m vs. T presenta una reducción al calentar por encima de 2,5 K y llega a un valor mínimo para luego aumentar y llegar a una aparente saturación. Esta dependencia tiene una gran similitud con la que se puede obtener a través de las mediciones de M vs. H de otros autores realizadas en otros compuestos con separación de fases. Por ejemplo, de las mediciones de Deac y col.³³, muestran una dependencia similar para el compuesto LPCMO(0.375), lo mismo que en las mediciones de Woodward y col.³⁴ para una muestra de $\text{Pr}_{0.65}(\text{Ca}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.35}\text{MnO}_3$. En nuestro grupo hemos realizado mediciones de M vs. H en $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$, en $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ (LNCMO(y)) con $y=0.4$, y en LPCMO(0.36), obteniendo un resultado similar. En todos los casos, H_m se calculó como el valor de campo magnético para el cual la magnetización alcanza la mitad de su valor de saturación.

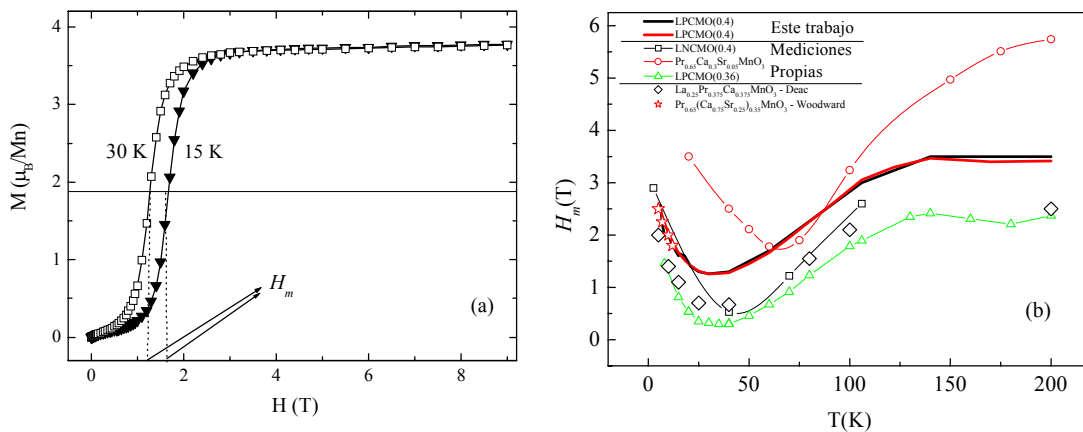


Figura 7.3: (a) Dependencia M vs. H para LPCMO(0.4) a 15 K y 30 K. El valor de H_m se obtiene con la condición $M = M_{sat}/2$. (b) H_m vs. T para LPCMO(0.4) y otros compuestos.

Como parte de el presente trabajo, se testeará nuestro modelo intentando reproducir este comportamiento.

PARTE EXPERIMENTAL

Para este estudio se utilizó una muestra policristalina de LPCMO(0.4) sintetizada por el método de Liquid Mix. Mediante mediciones de microscopía electrónica de barrido, se estimó el tamaño de grano cerámico medio en 2 μm . Sobre esta muestra se realizaron mediciones de magnetización DC (M) en la Universidad Federal de Rio de Janeiro con la colaboración del Dr. Luis Ghivelder y de calor específico a presión constante (C_p) con la colaboración del Dr. J. C. P. Campoy en la Universidad de Campinas. Ambas magnitudes fueron medidas en magnetómetros comerciales marca Quantum Design modelo PPMS entre 2 K y temperatura ambiente, bajo la aplicación de campos magnéticos de hasta 9 Tesla.

Realizamos mediciones de calor específico siguiendo dos protocolos distintos. En el primero, la medición fue realizada al calentar sin la aplicación de campo magnético, luego de haber enfriado la muestra en modo ZFC. Más adelante nos referiremos a este protocolo como $H0$. En el segundo protocolo, la medición se realizó siguiendo la secuencia: enfriar en modo ZFC hasta 2 K, aplicar $H = 9$ T, apagar H , medir C_p calentando hasta temperatura ambiente bajo la aplicación de un campo magnético de h Tesla. A este procedimiento lo llamaremos $H09h$. El campo de 9 T aplicado a 2 K es suficiente para producir una transición metamagnética casi completa al estado FM³¹.

En las referencias 35 y 36, se utilizan procedimientos similares en $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con un estado preponderantemente CO de baja temperatura. Los autores concluyen que la medición similar a $H09h$ corresponde a la de un sistema mayormente FM que se mantiene hasta calentar a 150 K. A ese estado se da el nombre de $[\text{REM}-0\text{T}]$ ³⁶.

El sistema LPCMO(0.4) tiene una fracción de orden de carga (CO) mayoritaria a baja temperatura, por lo que el resultado de la medición $H0$ es aproximadamente el calor específico de la fase CO ($C_p|_{\text{CO}}$). Siguiendo el procedimiento $H09h$ estamos realizando una medición sobre una muestra que atravesó una transición metamagnética al estado FM y quedó en él, por lo que la medición corresponde al $C_p|_{\text{FM}}$.

CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE

En un sistema magnético, las relaciones termodinámicas son análogas a las de un gas si se realizan las sustituciones³⁷ $V \rightarrow -M$ y $P \rightarrow H$.

La entalpía se calcula usando³⁸:

$$E = U - M \cdot H \quad (7.1)$$

Donde U es la energía interna, M es la magnetización y H el campo magnético aplicado.

Diferenciando obtenemos:

$$dE = C_p dT - M \cdot dH \quad (7.2)$$

La parte no magnética de la entalpía puede obtenerse integrando el calor específico. Para obtener $E(T)$, la integración debe realizarse entre la menor temperatura alcanzada en el experimento y cada temperatura T .

$$E(T) - E(T_0) = \int_{T_0}^T C_p(T') dT' \quad (\text{entalpía no magnética}) \quad (7.3)$$

De forma similar, la entropía del sistema se obtiene como³⁸:

$$S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' \quad (7.4)$$

Una vez obtenidas la entalpía y la entropía, la energía libre de Gibbs se calcula como:

$$g = E - T \cdot S \quad (7.5)$$

Nuestras mediciones de C_p fueron realizadas entre $T_0 = 2,5$ K y 60 K, por lo que ambas funciones quedan definidas a menos de las constantes de integración $E(T_0)$ y $S(T_0)$. Cabe aclarar que no podemos juntar ambas constantes en una constante para la energía libre, porque dada la expresión (7.5) y el hecho de que nuestros resultados surgen de mediciones de C_p , no es posible para nosotros escribir la diferencia $g(T) - g(T_0)$ usando una única constante independiente de la temperatura ya que:

$$g(T) = \int_{T_0}^T C_p(T') dT' + E(T_0) - T \left(\int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' + S(T_0) \right) =$$

$$\int_{T_0}^T C_p(T') dT' - T \left(\int_{T_0}^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' \right) + (E(T_0) - T \cdot S(T_0)) \quad (7.6)$$

Como vemos, el último término no es $g(T_0)$, sino que depende de T , por lo que debemos determinar las constantes de la entalpía y la entropía independientemente.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la figura 7.4 se muestran las mediciones de calor específico en función de la temperatura para LPCMO(0.4), realizadas siguiendo los protocolos $H0$ y $H09h$ mencionados previamente.

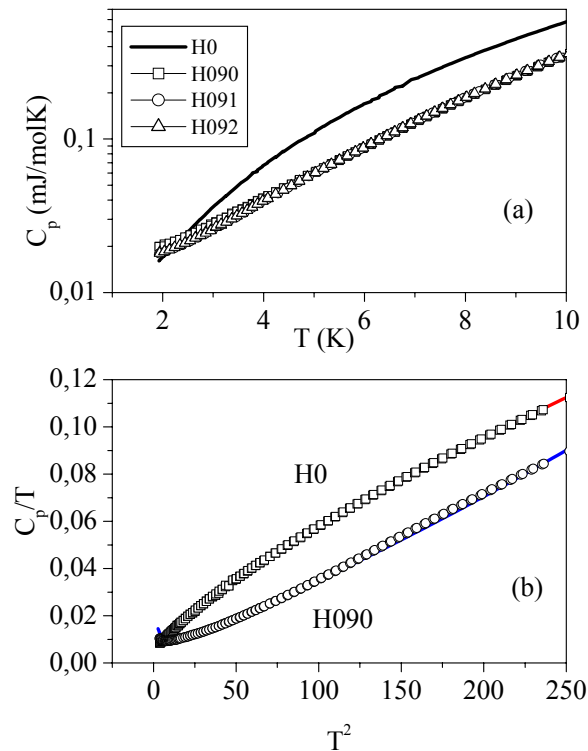


Figura 7.4: (a) C_p vs. T para las fases CO y FM, esta última medida a $H=0, 1$ y 2 Tesla. (b) C_p/T vs. T^2 y ajustes similares a los presentados en las referencias 35 y 36 (ver texto).

Las mediciones corresponden a $C_p|_{CO}$ y $C_p|_{FM}(H)$. En la figura se muestran mediciones $H09h$ para $h = 0, 1$ y 2 T, las cuales corresponden a $C_p|_{FM}(T,0)$, $C_p|_{FM}(T,1T)$ y $C_p|_{FM}(T,2T)$. No haremos aquí un análisis exhaustivo de la dependencia del calor específico con la temperatura para cada una de las fases, pero mostraremos que nuestras mediciones son comparables a las realizadas por otros autores.

En la figura 7.4 (b), mostramos la dependencia del C_p/T vs T^2 para los casos $H0$ y $H090$. Junto con ellas se muestra un ajuste usando:

$\frac{C}{T} = \gamma + \beta_3 T^2 + \beta_5 T^4 + \delta \cdot e^{-\frac{\Delta}{T}}$ para la curva $H0$ y $\frac{C}{T} = \gamma + \beta_3 T^2 + \beta_5 T^4 + \alpha \cdot T^{-2}$ para la $H090$.

Antes de continuar analicemos la contribución de cada término³⁹. El parámetro γ que acompaña al término lineal del calor específico, se debe generalmente a la contribución de los electrones. El parámetro β_3 da cuenta de la contribución de la red cristalina mientras que β_5 es una corrección estándar a esta última contribución. El parámetro α es la contribución hiperfina y está causado por el desdoblamiento de los niveles nucleares de los iones de Mn y Pr en el campo de los electrones desapareados³⁵. El término exponencial que contiene a δ y Δ se atribuye en la referencia 36 a una contribución de tipo spin glass y es el responsable del alejamiento de la medición $H0$ de la dependencia lineal en la figura 7.4(b).

En la tabla I se muestran los parámetros de ajuste para nuestras mediciones en los dos primeros renglones y para algunas de las mediciones presentadas en las referencias 35 y 36 en los siguientes, a modo de comparación.

Compuesto	Estado	$\gamma(\text{mJ/K}^2)$	$\beta_3(0.1\text{mJ/K}^4)$	$\beta_5(10^{-4}\text{mJ/K}^6)$	$\delta(10\text{mJ/K}^2)$	$\Delta(\text{K})$	$\alpha(\text{mJ K})$
LPCMO(0.4)	H0 (ZFC-0T)	7.35	3.00	0	5.82	10.4	
LPCMO(0.4)	H090 (REM-0T)	4.48	2.80	2.50			43
PrCa50Ga5%	ZFC-0T	8.30	1.89	5.76	6.32	4.06	
PrCa50Ga5%	ZFC-0T	0	1.89	6.76	6.66	3.01	
PrCa50Ga5%	ZFC-0T	8.30	2.57	2.64	5.63	3.79	
PrCa50Ga5%	ZFC-0T	0	2.57	3.47	6.06	2.77	
PrCa50Ga5%	REM-0T	8.30	1.89	5.78			
PrCa50Cr3%	ZFC-0T	6.50	2.2				26

Tabla I: Los dos primeros renglones muestran los parámetros de ajuste para las curvas de calor específico propias. Se adjuntan valores obtenidos para las muestras de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$ (PrCa50Cr3%) en la referencia 35 y de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ (PrCa50Ga5%) en la referencia 36.

Tanto en el caso $H0$ como en el $H090$, tuvimos que agregar parámetros para conseguir un buen ajuste, para esto nos guiamos con el análisis de las curvas de calor específico que se presenta en las referencias 35 y 36.

Vemos que nuestros parámetros de ajuste tienen el mismo orden de magnitud que los obtenidos por Hardy y col.³⁶ para el método $H0$. En ese caso, conseguimos un buen ajuste utilizando el mismo conjunto de parámetros que usan los autores para una muestra de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ medida en el protocolo ZFC y sin campo magnético aplicado. Los autores destacan que en ese caso, están midiendo un estado AFM CO al que se le introdujo desorden. El término exponencial es atribuido a una contribución tipo vidrio de espín.

Para el método $H090$, encontramos un acuerdo cualitativo con el mismo grupo de parámetros con que se ajusta el $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3$ medido en el modo [REM-0T]. Ese es el mismo procedimiento que utilizamos nosotros para realizar la medición. En nuestro caso agregamos el término debido a la contribución hiperfina para un buen ajuste, y encontramos un valor del mismo orden de magnitud que el que se presenta en la referencia 35 para una muestra de PrCa50Cr3%, que es predominantemente FM en el rango de temperatura medido.

Los resultados obtenidos para la fase FM muestran que no hay dependencia con el campo magnético utilizado, lo que indica que la fase FM obtenida luego de la aplicación del campo magnético es homogénea hasta la temperatura más alta estudiada en este trabajo. Además, el hecho de que el $C_p|_{\text{FM}}$ casi no dependa de H indica que, en el rango de temperaturas investigado, no hay una contribución significativa de esta fase a la entropía, por lo que la magnetización de la misma debe estar saturada para todos los valores de campo magnético presentados.

Vemos entonces que hay fuertes evidencias de que las mediciones $H0$ y $H090$ corresponden a $C_p|_{\text{CO}}$ y $C_p|_{\text{FM}}$ respectivamente.

ENTALPÍA

Supondremos que el campo magnético tiene una influencia despreciable sobre la fase CO, cosa esperable dada la baja magnetización de la misma para los campos a los cuales trabajamos. Por lo tanto:

$$E_{CO}(T) - E_{CO}(T_0) = \int_{T_0}^T C_p|_{CO}(T')dT' \quad (7.7)$$

Para la fracción FM, se debe agregar el término Zeeman, con eso tenemos

$$E_{FM}(T) - E_{FM}(T_0) = \int_{T_0}^T C_p|_{FM}(T')dT' - M_{sat} \cdot H, \quad (7.8)$$

donde M_{sat} es la magnetización de saturación de la fase FM. Hay que aclarar que supusimos que la dependencia de la entalpía de la fase FM está solamente incluida en el término $(-M_{sat}H)$, así que para calcular $E_{FM}(H)$ utilizamos el $C_p|_{FM}(H=0)$ y luego le agregamos ese término. Podemos hacer esto dado que el $C_p|_{FM}$ es prácticamente independiente de H a baja temperatura como se ve en la figura 7.4.

Sobre la muestra utilizada, se realizaron previamente a este trabajo mediciones de magnetización en función del campo magnético aplicado. En ellas se observó una transición metamagnética muy abrupta a 2,5 K en la que la muestra, que tiene un carácter mayormente CO al ser enfriada en modo ZFC, se convierte en una muestra cuyo estado mayoritario es el FM al aplicar un campo magnético de aproximadamente 2,2 Tesla³¹. La transición está acompañada por un rápido incremento en la temperatura de la muestra hasta 30 K como se muestra en el inset de la figura 7.5.

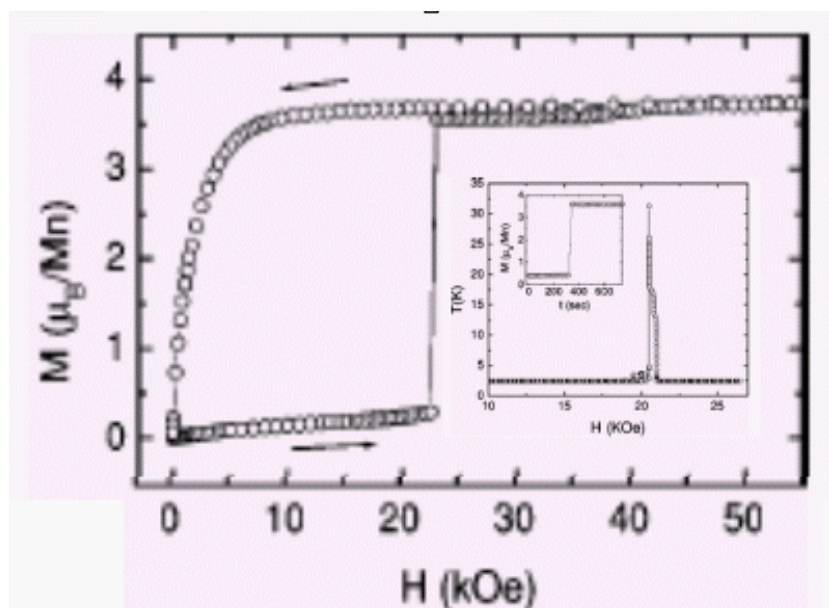


Figura 7.5: Dependencia de la magnetización con el campo magnético a 2,5 K donde se ve una transición abrupta para $H=2,2$ T. Inset: Dependencia de la temperatura con el campo magnético mostrando un cambio abrupto de 2,5 K a 30 K en 2,2 T. Ambas figuras fueron extraídas de la referencia 31.

Utilizaremos este resultado para obtener la constante que relaciona a $E_{FM}(T_0)$ y $E_{CO}(T_0)$. Como sólo nos interesa encontrar diferencias de energía libre entre ambas fases, alcanza con que podamos obtener $E_{FM}(T_0) - E_{CO}(T_0)$.

Como la transformación ocurre a presión constante, la entalpía es el potencial correcto para estudiarla. Dado que la transición es rápida, podemos suponer que ocurre sin intercambio de calor con el medio circundante, lo que implica⁴⁰:

$$E_{CO}(2.5K) = E_{FM}(30K, 2.2T), \quad (7.9)$$

de donde podemos obtener la constante de integración para la entalpía. Del cálculo se obtiene $E_{CO}(2,5K) - E_{FM}(2,5K, H = 0) = 28J / mol$, indicando que el estado FM es el estado fundamental aún para $H=0$. Este resultado es nuevo, siempre se consideró que el estado de baja temperatura de este compuesto era mayormente CO. Sin embargo, como sugieren Ghivelder y col.²⁴, veremos que el estado CO sólo se alcanza debido a la particular dinámica de las fases en competencia. En la figura 7.6 mostramos la dependencia en temperatura de la entalpía de las fases CO y la FM, mostrando que se verifica la ecuación (7.9).

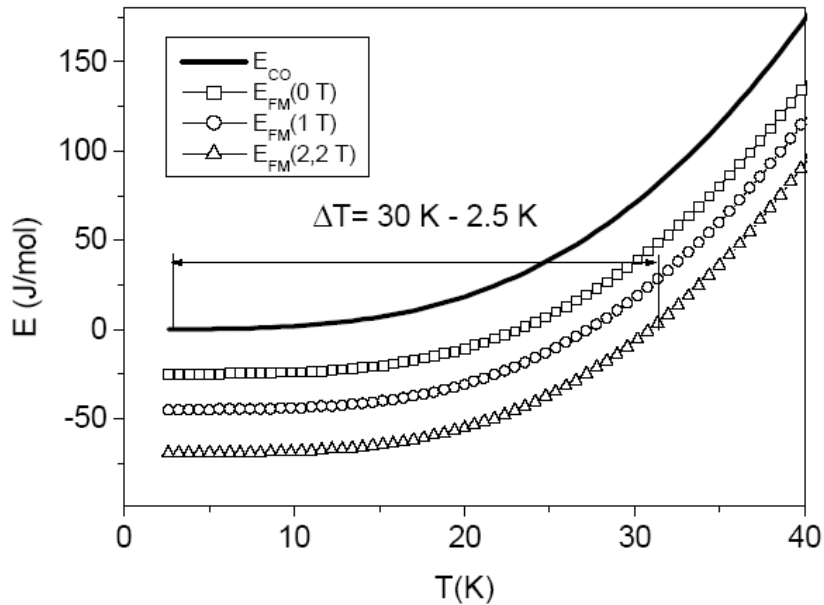


Figura 7.6: E vs. T para las fases CO y FM, esta última medida a $H = 0, 1$ y 2 Tesla.

Para construir las energías libres de Gibbs completas, aún debemos determinar la constante de entropía que relaciona a $S_{FM}(T_0)$ y $S_{CO}(T_0)$, que es quien controla la temperatura de transición entre las fases homogéneas. Dado que no tenemos al momento una hipótesis para determinarla dejaremos el problema para más adelante. Esta constante será determinada luego de tratar el problema de comportamiento dinámico del sistema.

PROPIEDADES DE EQUILIBRIO

En un sistema tradicional, el paso siguiente sería calcular las energías libres de cada una de las fases como función de la temperatura e identificar la transición de fases con el cruce de las mismas. En las manganitas, debemos hacer una hipótesis adicional, ya que sabemos que es posible obtener un auténtico estado estable formado por la coexistencia de dos o más fases^{1, 2}. La imagen termodinámica tradicional descripta más arriba no puede dar cuenta de este resultado experimental por lo que debemos proponer una imagen en la cual se incluya la existencia de un estado de separación de fases. Sin embargo, se debe tener cuidado al comparar las predicciones del modelo con los resultados experimentales. Está establecido^{24, 41} que el estado de separación de fases en

manganitas está caracterizado por una dinámica lenta que sigue una ley tipo $\log(t/\tau)$, lo que implica que el equilibrio no se podrá alcanzar en tiempos de laboratorio. Es por esto que es necesario agregar un tratamiento dinámico al modelo que se realice. En esta sección presentaremos la parte del modelo involucrada con el estado de equilibrio y en la siguiente presentaremos el tratamiento dinámico para confeccionar el modelo global y compararlo con los resultados experimentales.

Se ha mostrado que la separación de fases está relacionada con algún tipo de desorden, mayormente debido a inhomogeneidades químicas y estructurales. En sus trabajos, Dagotto y col.¹¹⁻¹⁴ introducen el desorden en las constantes de hopping entre los electrones e_g y de intercambio entre espines t_{2g} . Los autores proponen que existe una distribución uniforme de esas constantes que sirve para reproducir cualitativamente las características de los resultados experimentales de las manganitas.

Es sabido, que en un ferromagneto la temperatura de Curie (T_C) está directamente vinculada con la constante de acoplamiento entre espines. Entonces la hipótesis de incluir desorden es lo mismo que suponer que existe una distribución de temperaturas de transición de campo medio.

Por otro lado, en una expresión de la energía libre de Gibbs con el formalismo de Landau³⁸, g tiene un término proporcional a $(T - T_C)$. Dentro de este esquema, la forma alternativa de introducir el desorden considerando que existe una distribución de T_C , conduce a permitir que la energía libre pueda tomar distintos valores. Estos hechos pueden ser tenidos en cuenta introduciendo densidades inhomogéneas para las energías libres de Gibbs de las fases CO y FM.

En la figura 7.7 mostramos una representación esquemática de las densidades de energía libre para una distribución de tipo gaussiana.

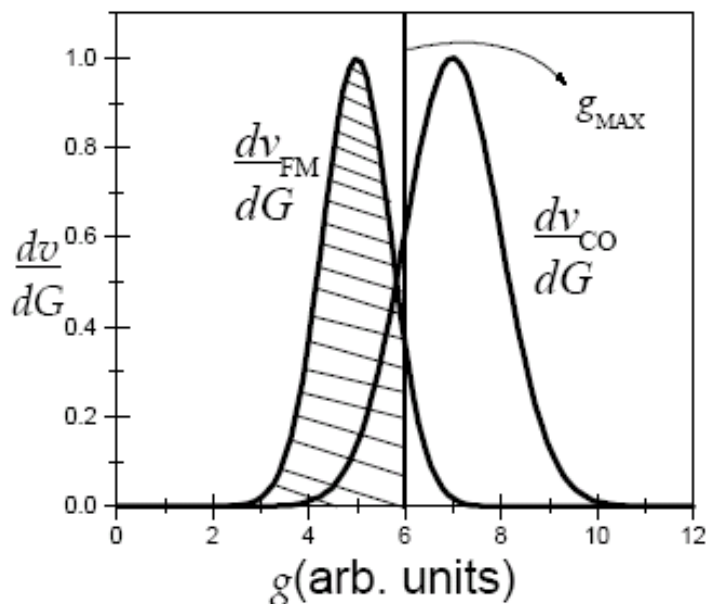


Figura 7.7: Representación esquemática de las densidades de energía libre. El límite de integración (g_{MAX}) que se muestra en el gráfico, es discutido en el texto.

Está claro que al medir el C_p descrito previamente, no es posible ver ningún indicio de las fluctuaciones de energía de las que hacemos mención aquí. Esto es por que las energías libres que se obtienen de la integración de las curvas de C_p corresponden al valor medio de las energías libres locales de cada una de las fases.

En nuestra imagen, las energías libres fluctúan alrededor de esos valores medios con un ancho que está relacionado con el grado de desorden que existe en el sistema. Más adelante determinaremos ese ancho en base a resultados experimentales.

Veamos que en este modelo está contenida la esencia de la separación de fases. Dado que existe una densidad de energía libre inhomogénea, la energía libre del sistema debe obtenerse como:

$$G(T) = \int g \cdot dv = \int g \frac{dv}{dg} dg, \quad (7.10)$$

donde dv/dg es la inversa de la energía libre por unidad de volumen, que juega el rol de una función de densidad de estados de energía libre. Trabajaremos bajo la hipótesis de que las energías libres que se obtienen a partir de las cantidades medidas corresponden a valores medios de las variables en cuestión y que la dv/dg de cada fase es una función

que está centrada en ese valor medio. En la imagen tradicional (sin desorden), las densidades serían Deltas de Dirac cuyo centro cambia con la temperatura.

La densidad completa debe normalizarse usando:

$$V = \int \frac{dv}{dg} dg, \quad (7.11)$$

donde V es el volumen de la muestra. La ecuación (7.11) es quien juega en este caso el rol de la ecuación de estado del sistema, la cual también puede obtenerse minimizando la energía libre total. Notar que V es sólo una constante de normalización y que a los fines prácticos puede igualarse a 1.

En una muestra homogénea con una densidad uniforme de energía libre, sería $G = gV$, pero en el caso de manganitas con separación de fases en las cuales suponemos una densidad de energía libre arbitraria y (por simplicidad) dos fases en coexistencia que serían la CO y la FM, la situación es como la que se esquematiza en la figura 7.7. La energía libre de Gibbs debe calcularse de la manera siguiente:

$$G(T) = \int_0^{g_{MAX}} g \frac{dv}{dg} \Big|_{CO} dg + \int_0^{g_{MAX}} g \frac{dv}{dg} \Big|_{FM} dg, \quad (7.12)$$

donde g_{MAX} es el máximo valor posible para la densidad de energía libre de Gibbs en cada situación, depende de la temperatura y se obtiene utilizando la condición de normalización (7.11). La integración a realizar no es complicada pero requiere saber cuál es la forma funcional de las densidades de energía libre. Por ahora supondremos una forma sencilla para esas densidades y más adelante veremos si resulta necesario realizar una suposición más complicada.

Supondremos que las densidades son como las que se muestran en la figura 7.8, esto es: una densidad tipo barrera, de ancho Δ para la fase FM y una delta de Dirac para la fase CO. Esta suposición hace que nuestro modelo sólo dependa de la constante Δ . Con estas hipótesis $g_{MAX} = \overline{g_{CO}}$, como se ve en la figura 7.8.

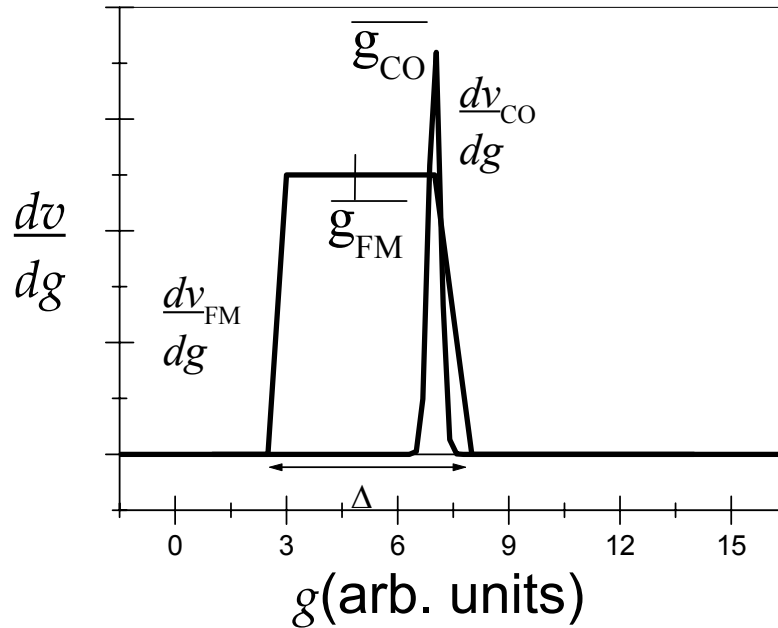


Figura 7.8: Representación esquemática de las densidades de energía libre usadas para los cálculos.

El esquema corresponde a suponer que el desorden afecta preferentemente a la densidad de energía libre de la fase FM. Esto es razonable dado que en el sistema en estudio, T_{CO} es casi constante en función de la sustitución de La por Pr^4 mientras que T_C varía notablemente.

A partir de las densidades de energía libre mostradas en la figura 7.8, resulta que el volumen de la fase FM es:

$$V_{FM} = \int_{g_{FM} - \frac{\Delta}{2}}^{g_{MAX}} \left. \frac{dv}{dg} \right|_{FM} dg = V \cdot f = \frac{V}{\Delta} \left(\overline{g_{CO}}(T) - \overline{g_{FM}}(T, H) + \frac{\Delta}{2} \right) \quad (7.13)$$

Por su parte, el volumen de la fase CO es el resto del material, o sea $V(1-f)$. La ecuación (7.13) conduce a:

$$f_{eq}(T, H) = \frac{\overline{g_{CO}}(T) - \overline{g_{FM}}(T, H)}{\Delta} + \frac{1}{2} \quad (7.14)$$

La ecuación (7.14) fue obtenida sólo a partir de consideraciones termodinámicas, por lo que corresponde al valor de equilibrio para la fracción FM. Para comparar este resultado con la fracción FM que se obtiene a partir de un experimento, hay que incluir las consideraciones dinámicas que presentaremos posteriormente.

Es sabido que las propiedades del sistema LPCMO(y) son extremadamente sensibles a pequeñas variaciones en la composición química alrededor de $y = 0.32$ ⁴, esto puede deberse al desorden introducido por la sustitución química en las propiedades locales¹¹ o bien al rol de las deformaciones tipo martensíticas originadas por las diferencias entre los volúmenes de las celdas FM y CO^{6, 27}. La inclusión de desorden en un modelo de Ising con campo aleatorio, conduce a una temperatura de transición inhomogénea caracterizada por la aparición de estados formados por clústeres^{12, 14}. Esto implica una dependencia espacial en el término cuadrático de una expansión de tipo Landau para la energía libre. Por otro lado, las deformaciones debidas a la transformación entre los estados CO y FM con celdas unitarias distintas, puede conducir a la separación de fases debido a la frustración de las interacciones de largo alcance^{6, 27}. En este último caso, las propiedades del compuesto estarían controladas por un valor “efectivo” de concentración de Pr, que controla la capacidad que tiene el sistema para acomodar las deformaciones²⁷.

Las dos imágenes alternativas propuestas no se excluyen mutuamente, los estados formados por clústeres inducidos por el desorden químico se ven favorecidos si se incluye desorden cooperativo¹³, lo cual se parece a los efectos cooperativos de las distorsiones Jahn – Teller en las cuales las interacciones elásticas son capaces de inducir separación de fases de largo alcance en modelos fenomenológicos⁴². Adicionalmente, variaciones locales de la composición química se pueden acoplar con las deformaciones anisotrópicas dando lugar al estado de SF²⁷.

Una relación que permite estimar el ancho de la densidad de energía libre (Δ) puede obtenerse siguiendo los razonamientos de Imry y Wortis¹⁰, quienes desarrollaron un modelo para explicar los efectos del desorden en sistemas que presentan transiciones de primer orden. Siguiendo su trabajo podemos escribir una expresión para la energía libre local de la fase FM ($g_{FM}(\Delta y)$) que depende de las fluctuaciones en la composición (Δy).

$$g_{FM}(\Delta y) = \overline{g_{FM}} + (S_{CO} - S_{FM}) \frac{dT_C}{dy} \Delta y, \quad (7.15)$$

donde Δy se toma en una escala de longitud comparable a la longitud de correlación.

Por otro lado, densidades de energía como las de la figura 7.8, conducen a

$$g_{FM}(x) = \overline{g_{FM}} - \Delta \left(\frac{1}{2} - x \right), \quad (7.16)$$

donde x es la coordenada de volumen. La comparación de las ecuaciones (7.15) y (7.16) nos lleva a que

$$-\Delta \left(\frac{1}{2} - x \right) = (S_{CO} - S_{FM}) \frac{dT_C}{dy} \Delta y \quad (7.17)$$

Teniendo en cuenta que $dT_C/dy \approx -350$ K (ref. 4) y suponiendo que las fluctuaciones de la composición son proporcionales al dopaje y cumplen $\Delta y \approx y/2 (1/2 - x)$, obtenemos una expresión que relaciona a Δ con la diferencia de entropías en $T_0 = 2$ K:

$$\Delta \approx (S_{CO} - S_{FM}) \Big|_{T=T_0} 70K \quad (7.18)$$

COMPORTAMIENTO DINÁMICO

En la sección precedente se presentó una hipótesis de cómo tener en cuenta el desorden en nuestro modelo. Es sabido además, que el sistema en estudio presenta un comportamiento dinámico bien característico¹⁴⁻²². Si sólo tenemos en cuenta la energía libre de Gibbs para obtener el estado del sistema, estaremos tratando con el estado de equilibrio, lo cual resulta insuficiente para describir correctamente el comportamiento de este material. El problema es que el estado de equilibrio de baja temperatura no puede ser alcanzado en tiempos típicos de medición. En un reciente trabajo³¹, se mostró que el estado de separación de fases de baja temperatura del LPCMO(0.4) está caracterizado por una dinámica lenta, que implica que el equilibrio no se puede alcanzar en tiempos de laboratorio. El sistema presenta relajaciones relacionadas con el crecimiento de la fase FM frente a la CO preferentemente por encima de la temperatura de bloqueo T_B .

Esto dificulta la comparación entre el estado de equilibrio y los datos medidos, por lo que debemos hacer un tratamiento dinámico del problema.

En la figura 7.9 se muestran mediciones de la magnetización medida en modo ZFC, calentando, realizadas con distintos campos aplicados. Vemos que en todos los casos, la magnetización es baja hasta una temperatura en que se incrementa abruptamente. T_B está asociada con ese crecimiento y, como se ve en el gráfico, es claramente dependiente del campo magnético aplicado.

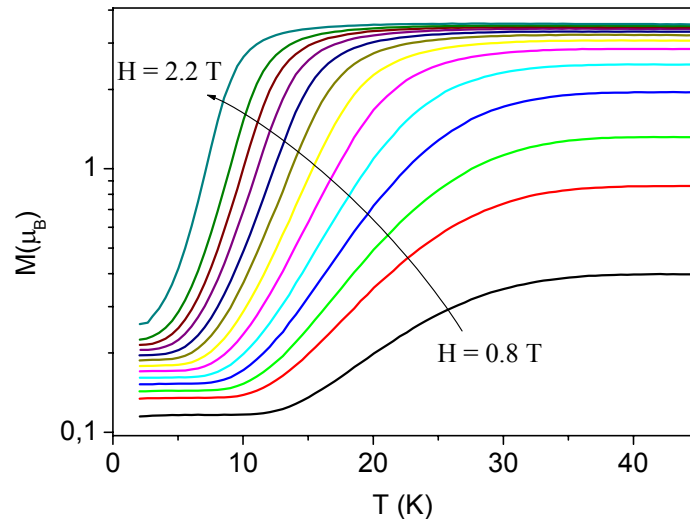


Figura 7.9: M_{ZFC} vs T para distintos campos magnéticos. Para $H > 2.2$ T la magnetización de baja temperatura dejaba de mostrar las características de un estado bloqueado.

Se ha mostrado también²⁴ que las propiedades de relajación de la magnetización del sistema LPCMO(0.4) pueden ser cualitativamente descritas proponiendo una evolución a través de una jerarquía de barreras de energía. Basándonos en este trabajo vamos a agregar al presente el ingrediente faltante, que es el comportamiento dinámico, para obtener la energía libre de nuestro sistema.

En el trabajo citado, se proponen dos suposiciones básicas: i) El estado del sistema es colectivo, por lo que su evolución se describe en términos de una única variable que representa el balance entre las dos fases, y ii) su evolución dinámica es jerárquica, lo que quiere decir que el evento más probable ocurrirá antes que el menos probable.

El modelo propone una ecuación para la dependencia temporal de una variable macroscópica (la magnetización M , o equivalentemente la fracción FM f). La altura de

las barreras de energía a sobrepasar, depende del estado particular del sistema, esto quiere decir que $U = U(f)$.

Si suponemos que el sistema está relajando a través de barreras de altura $U(f)$, la evolución de la fracción FM puede describirse usando una forma funcional del tipo convencional para los casos en que hay activación térmica:

$$\frac{df}{dt} = v_0 \cdot e^{-\frac{U(f)}{T}}, \quad (7.19)$$

en nuestro caso utilizamos $U(f) = U_0(H) / |f - f_{eq}|$. Este modelo es similar al utilizado para describir la dinámica de vórtices en superconductores de alta temperatura crítica⁴³. La dependencia de la energía de la barrera con f_{eq} nos asegura que hay una dinámica lenta a medida que el sistema se acerca al equilibrio. En la forma de las barreras está implícita la interrelación entre las propiedades dinámicas y las de equilibrio. Allí está además la diferencia de nuestro modelo con respecto a un comportamiento de superparamagneto puro, ya que la dependencia de la energía de las barreras con el estado del sistema (f) implica la existencia de algún tipo de interacción.

Como se muestra explícitamente, la altura de la barrera $U_0(H)$, depende del campo magnético aplicado H . La ecuación (7.19) predice la existencia de temperaturas de bloqueo que dependen del estado del sistema $T_B(H, f_B)$ a las cuales, para una dada fracción FM f_B , el sistema se bloquea. Esto quiere decir que la tasa de cambio de la fracción FM es menor que el mínimo cambio detectable experimentalmente v_{exp} .

A baja temperatura, es esperable entonces que el sistema esté fuera del equilibrio si fue enfriado en modo ZFC, con lo cual la fracción FM debe ser determinada considerando que el sistema se encuentra en un estado bloqueado. La condición de bloqueo aplicada en la ecuación (7.19) nos conduce a:

$$T_B(H, f_B) \leq \frac{U_0(H)}{|f_B - f_{eq}| \ln\left(\frac{v_0}{v_{exp}}\right)} \quad (7.20)$$

Una forma de obtener experimentalmente la dependencia de la temperatura de bloqueo con el campo magnético, es tomarla como la temperatura a la cual las curvas de

M vs H alcanzan un valor correspondiente a tener la mitad de la muestra FM, o sea $f_B=0.5$. El estado de equilibrio a baja temperatura es $f_{eq}=1$, como veremos más adelante.

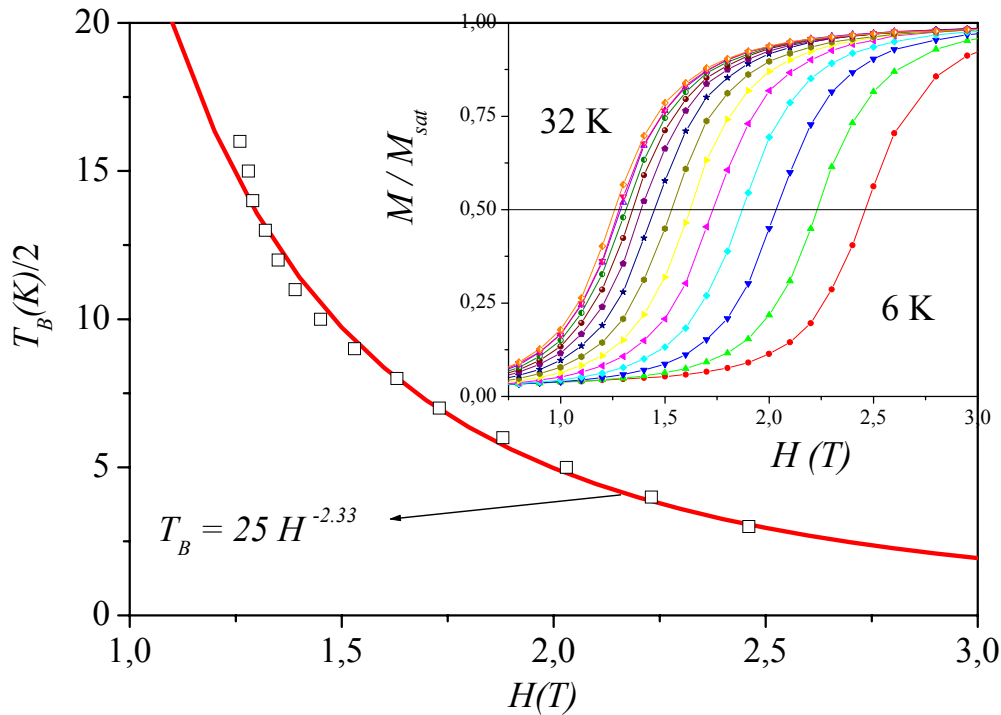


Figura 7.10: T_B vs H . Puntos experimentales obtenidos de las curvas de M vs H a distintas temperaturas.

Se presenta un ajuste del tipo αH^β . Inset: Curvas M vs H . En el texto se explica cómo se obtuvo T_B .

En el inset de la figura 7.10 se muestran mediciones de $M(H)$ a distintas temperaturas y en el panel principal se muestra la $T_B(H, f_B=0.5)$ obtenida a partir de ellas. El valor de H es aquel para el cual el sistema alcanza el estado con $f_B=0.5$. Para esto, nuestra hipótesis es que cada valor de la curva M vs. H corresponde al estado bloqueado correspondiente al procedimiento experimental realizado. Volviendo a la ecuación (7.20), la condición de bloqueo nos lleva a:

$$\left| f_B(T, H) - f_{eq}(T, H) \right| \leq \frac{T_B(H, f_B = 0.5)}{2T} \quad (7.21)$$

A través de la última ecuación es posible establecer un vínculo entre el estado de equilibrio del sistema, el cual puede obtenerse utilizando las densidades de energía libre,

y los resultados experimentales que surgen de las mediciones de $M(H)$ y $M(T)$. Debemos recordar que aún nos falta la constante que relaciona a las entropías de baja temperatura, para hallarla usaremos esta expresión para ajustar mediciones de M vs H a alguna temperatura. Para realizar nuestros cálculos, es necesario tener una forma funcional para la temperatura de bloqueo $T_B(H, f_B=0.5)$. En la figura 7.10 mostramos el ajuste de los puntos siguiendo una ley tipo (αH^β) . El ajuste obtenido fue:

$$T_B = (25H^{-2.33})K \quad (7.22)$$

ENTROPÍA, ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CÁLCULO DE LA FRACCIÓN FM

Utilizaremos ahora lo presentado en las dos secciones precedentes para calcular la energía libre de las fases en coexistencia y obtener la fracción FM tanto en el estado de equilibrio como en el estado dinámicamente bloqueado de baja temperatura.

Teniendo f_{eq} (ecuación (7.14)) y T_B , podemos hallar los posibles valores de f_B en función de la temperatura con la ecuación (7.21). Los valores que se obtienen independientemente a partir de las mediciones de magnetización se pueden comparar con ellos. Para obtener la constante de entropía que aún falta, compararemos la fracción FM que se obtiene en una medición M vs. H , con la que se calcula a partir de nuestro modelo.

Calcularemos f_B tomado el signo de igualdad en la ecuación (7.21) y quedándonos con el límite inferior. Vemos que en la dependencia hay dos parámetros libres: la diferencia de entropías de ambas fases a la temperatura T_0 (esta diferencia está contenida en el término $g_{CO} - g_{FM}$ que aparece en f_{eq}) y el ancho de la densidad de energía libre de la fase FM (Δ), que funcionarán como parámetros de ajuste. El resultado del cálculo se compara con una curva de M vs. H a 40 K normalizada con la magnetización de saturación. De esta comparación y la ecuación (7.18), que vincula a la diferencia de entropías entre ambas fases con el ancho de las energías libres, obtuvimos $S_{CO}(T_0) - S_{FM}(T_0) \approx 0.65$ J/K mol y $\Delta \approx 45.5$ J/mol.

En la figura 7.11 se muestran fracción FM experimental obtenida a partir de $M(H)$ (puntos) y f_B calculada (línea) en función del campo magnético para temperaturas seleccionadas entre 20 y 40 K.

Otra vez, es importante recalcar que consideramos que cada punto de la curva M vs H corresponde a un estado bloqueado compatible con el proceso de medición utilizado.

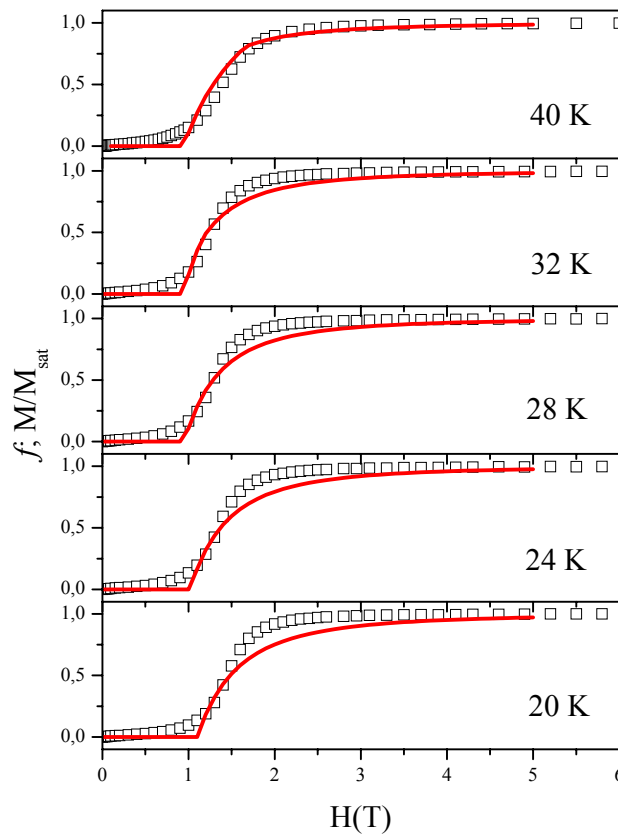


Figura 7.11: M/M_{sat} y f_B vs. H para 20, 24, 28, 32 y 40 K.

Vemos que existe un gran acuerdo entre el resultado experimental obtenido a partir de curvas de magnetización y nuestro modelo, en el rango de temperaturas estudiado.

Ahora que contamos con todas las constantes necesarias, podemos proceder al cálculo de la energía libre de Gibbs media para cada una de las fases. El resultado se muestra en la figura 7.12. La energía libre de Gibbs de la fase FM fue calculada para campo cero y para los casos $H = 1$ T y $H = 2$ T a modo de ejemplo.

Hay que tener en cuenta que el resultado que se muestra está relacionado con el comportamiento del sistema suponiendo que no hay separación de fases, o sea que se describe la termodinámica de las fases homogéneas.

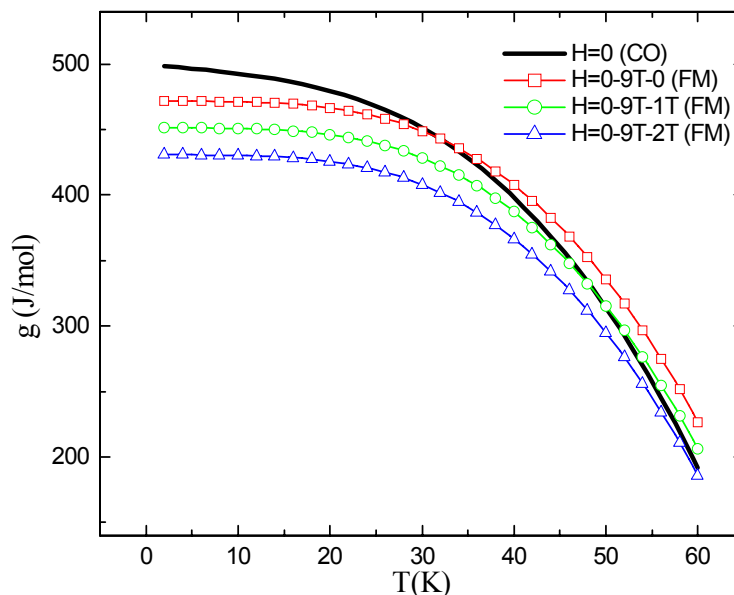


Figura 7.12: Energía libre de Gibbs vs T para las fases CO (línea) y FM (puntos). La energía libre de la fase FM se muestra para $H=0$, 1 y 2 T.

Vemos que a baja temperatura, el estado FM homogéneo es más estable que el CO, sin embargo, los resultados obtenidos de mediciones de magnetización muestran un estado preponderantemente CO^4 . Debemos recordar que mediante estas energías libres sólo podemos obtener el estado de equilibrio y sabemos que este sistema, dependiendo de las condiciones en que es medido, presenta las características de un sistema fuera del equilibrio. La figura indica que el estado CO homogéneo es estable a alta temperatura, con temperaturas de transición que dependen del campo magnético y van desde 30 K para $H=0$ a 60 K para $H=2\text{T}$.

Con las energías libres obtenidas, podemos volver a la ecuación (7.14) y calcular la fracción FM de equilibrio en función de la temperatura. El resultado de este cálculo se muestra en la figura 7.13, también calculado para $H = 0$, 1 y 2 Tesla.

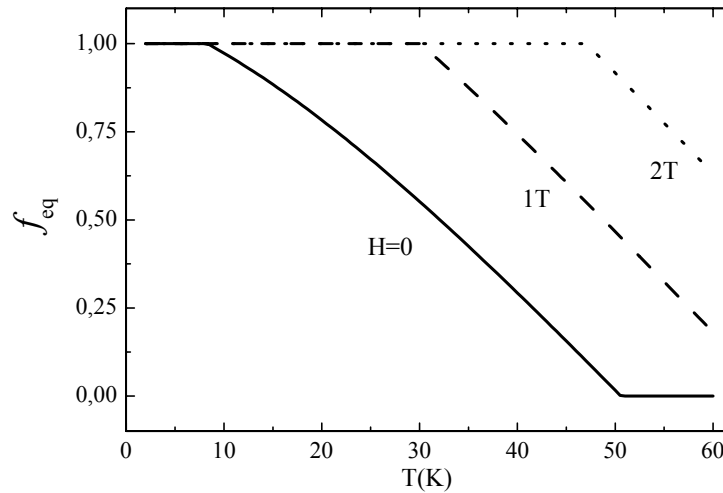


Figura 7.13: f_{eq} en función de la temperatura.

La forma funcional que se observa en la figura 7.13 corresponde al caso particular en que suponemos que las densidades de energía libre son las mostradas en la figura 7.8, si utilizamos por ejemplo una densidad con forma de triángulo o cuadrática en la energía (esto es $dv/dg \propto (g-g_0)^2$) obtendremos curvas de f_{eq} vs T más suaves, pero dado que no se observan cambios cualitativos en los resultados, mantendremos esta forma simple de las densidades de energía libre para nuestros cálculos. El ancho δ de la g_{FM} , es quien determina el rango de temperatura en el cual habrá coexistencia de fases dadas las energías libres.

Nuestros resultados indican que el estado de equilibrio de baja temperatura es FM incluso para $H=0$, por lo que nuestra suposición para estimar la dependencia de la temperatura de bloqueo con H es correcta. Sin embargo, la fracción FM accesible luego de un experimento ZFC es pequeña para campos magnéticos menores que 2 T debido al peso del término de bloqueo de la ecuación (7.21) a bajas temperaturas. Es por esto que aunque la energía libre de la fase CO es mayor que la FM a baja temperatura, el campo magnético necesario para inducir la transición metamagnética CO – FM (H_m) crece al enfriar como mostramos en la figura 7.3 que ocurre para nuestro sistema y para varias manganitas que presentan SF. Al aumentar la temperatura, la influencia del término de bloqueo disminuye, por lo que el factor determinante para calcular H_m está en la dependencia de f_{eq} con H . En la figura 7.14 se muestra la dependencia de H_m con la

temperatura obtenido de curvas de $M(H)$, como el campo para el cual la magnetización se hace igual a $M_{sat}/2$ comparado con el necesario para que la fracción FM en el estado bloqueado sea 1/2 utilizando la ecuación (7.21).

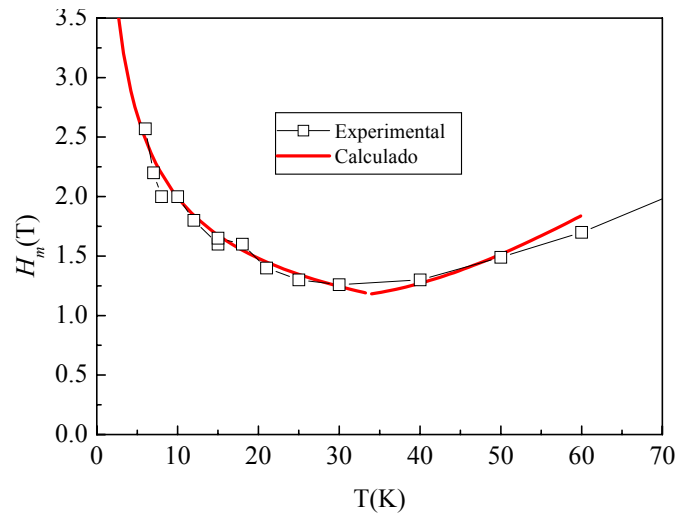


Figura 7.14: H_m vs. T . El valor fue obtenido como el necesario para que $M = M_{sat}/2$.

Podemos ver que el acuerdo entre los puntos experimentales y la curva que se obtiene de nuestro modelo es excelente y, aun más importante, se reproduce la característica distintiva del aumento de H_m al disminuir la temperatura*.

El mínimo H_m señala un cambio de régimen en el sistema, del estado bloqueado de baja temperatura (SF congelada) al estado de coexistencia (SF dinámica).

En la SF congelada, el estado estable es el FM homogéneo para todos los campos magnéticos necesarios para inducir el crecimiento de la fase FM hasta 1/2, la presencia del CO sólo se explica por la dinámica de crecimiento lento de la fase FM frente al CO inestable, debida a las barreras de energía.

* Está claro que si interpretáramos clásicamente las energías libres de la figura 7.12, no habría necesidad de aplicación de campo magnético para producir una transición del estado CO al estado FM a la temperatura correspondiente al cruce entre las energías libres g_{CO} y $g_{FM}(H=0)$. Entonces el valor de H_m necesario para una transición metamagnética debería ser cero. Por encima de la temperatura de cruce, H_m debería incrementarse al aumentar la temperatura. Por debajo de la temperatura de cruce, la fase FM debería ser el estado de equilibrio y por lo tanto no tendría sentido definir H_m en ese rango.

En el régimen de SF dinámica, la influencia del término de bloqueo disminuye y el estado de equilibrio es la SF para campos moderados. El efecto de H es principalmente el de balancear la cantidad de fases en coexistencia.

Utilizando los resultados previos, podemos diagramar cómo será el comportamiento del sistema en función de la temperatura en término de sus propiedades dinámicas y de equilibrio. Está claro que el estado accesible del sistema dependerá del experimento realizado.

En la figura 7.15, mostramos el diagrama de fases $f-T$ obtenido de las ecuaciones (7.14) y (7.21) para un campo aplicado de 1.5 T que muestra las propiedades estáticas y dinámicas del sistema. Una línea punteada muestra la dependencia de f_{eq} , la cual divide al diagrama en dos regiones. Un punto por encima de la línea indica que el sistema tiene una fracción FM en exceso, mientras que si se encuentra por debajo, está caracterizado por la presencia de regiones CO metaestables. Cada una de las dos regiones está dividida a su vez en otras dos, indicadas como “dinámica”, en las que el sistema está en un estado desde el cual puede evolucionar al equilibrio en tiempos de medición. Las regiones del diagrama marcadas como CO o FM “congelada”, indican que el sistema se encuentra bloqueado por lo que no es esperable que haya evolución en la ventana temporal del experimento.

Agregamos también a la figura, resultados experimentales de $f(T, 1.5 \text{ T})$ obtenidos de las curvas M_{ZFC} vs. T y M vs. H . Los puntos experimentales corresponden al valor de M_{ZFC}/M_{sat} vs. T y al valor de M/M_{sat} calculado a partir de curvas de M vs. H medidas a varias temperaturas (recordar que M_{sat} es la magnetización de saturación de una muestra puramente FM).

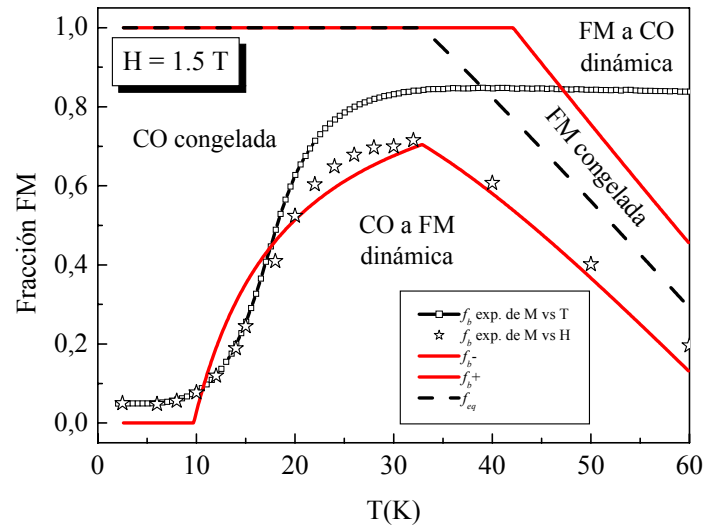


Figura 7.15: Diagrama de fases (f - T), para $H=1.5$ T. En líneas se muestran f_{eq} , f_B^- , f_B^+ vs. T (las últimas dos son los límites inferior y superior para f_B obtenidas de la ecuación 7.21). En puntos se muestra la fracción FM experimental obtenida a través de las M_{ZFC} vs T (\blacksquare) y M vs H (\star).

Los datos de $M(H)$ se obtienen aplicando un campo magnético creciente luego de enfriar la muestra en modo ZFC hasta la temperatura deseada, y los de $M_{ZFC}(T)$ se obtienen calentando la muestra con campo aplicado luego de un ZFC hasta 2 K. Los resultados obtenidos de las $M(H)$ (\star), dan información sobre la fracción FM para la cual el sistema se bloquea a cada temperatura para el campo magnético utilizado y el tiempo característico de medición. Estos puntos marcan entonces el límite entre las regiones FM dinámicas y congeladas en el diagrama de fases. Para este procedimiento, enfriamos la muestra en campo cero hasta la temperatura deseada para luego medir M vs H y tomamos el valor de $M(1.5$ T). Luego se apagó el campo y se llevó a la muestra a temperatura ambiente, dentro del rango en que es paramagnética, antes de repetir el procedimiento para otra temperatura. Este procedimiento es el mismo que se utiliza en la referencia 24, en donde se lo llama curva “virgen” de magnetización.

Los datos obtenidos de las mediciones de M_{ZFC} vs T (\blacksquare) coinciden con los de M vs H para bajas temperaturas. Al incrementar la temperatura, el sistema entra en un rango en el que la fracción FM es mayor que el límite inferior para f_B^- (ecuación 7.21), por lo

que se mantiene bloqueado sin mostrar cambios en la respuesta magnética al calentar, como se ve en la figura que ocurre a alta temperatura.

Vemos que en la región en que la fase FM debería evolucionar hacia la CO (arriba a la derecha) la curva experimental correspondiente a la M_{ZFC} vs T se mantiene invariante, lo que indica una falla en nuestro modelo.

DISCUSIÓN

De acuerdo al modelo propuesto, hay dos factores necesarios para dar cuenta del estado de separación de fases y sus propiedades. En primer lugar, los valores medios de la energía libre de las fases puras deben ser cercanos. De hecho, hemos visto (comparando las figuras 7.12 y 7.13) que la separación de fases ocurre cerca del cruce entre g_{CO} y $g_{FM}(H=0)$, como puede esperarse y además es sugerido por otros autores. En segundo lugar, las energías libres deben ser inhomogéneas en el volumen del sistema. Este punto es esencial en nuestro modelo. La inhomogeneidad se introduce en el presente trabajo a través del desorden en la sustitución química de La por Pr, siguiendo la idea presentada por Imry y Wortis en la referencia 10.

El último punto, merece un comentario. Es sabido que las propiedades eléctricas y magnéticas del sistema LPCMO(y), sufren grandes cambios al sustituir La por Pr⁴, revelando la sensibilidad extrema que tiene el sistema a pequeñas variaciones del radio medio del ion en el sitio A de la perovskita. Estos cambios pueden deberse al efecto del desorden químico en las propiedades locales¹¹, o bien a las deformaciones “tipo martensíticas” que deben acomodarse en la estructura, debidas a las diferencia de volumen de las celdas unitarias de las fases FM y CO^{6, 27}. En nuestro modelo supusimos que el desorden químico es el responsable de la inhomogeneidad de la energía libre, pero está claro que esta inhomogeneidad no puede darse en volúmenes grandes del sistema si es que la muestra está bien preparada. La inhomogeneidad química sólo podrá ocurrir en regiones cuyo tamaño típico sea del orden de los nm, y de ese orden sería entonces la longitud de correlación. Por ejemplo, en Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃,⁴⁴ la longitud de correlación puede ser de aproximadamente 1 nm, entonces “ y ” podrá variar

en zonas comparables con ese tamaño. Para la formación de clústeres de tamaño micrométrico, se debe realizar un modelo que incluya a las deformaciones y tensiones.

Antes de continuar es importante remarcar que en principio todo sistema esta sometido a fluctuaciones dinámicas de sus variables físicas, incluso en equilibrio, en cuyo caso estos desvíos suelen ser pequeños (ver referencia 38 cap. 12). Las variaciones a que se hace alusión en el presente trabajo son distintas ya que no corresponden a fluctuaciones dinámicas sino estáticas locales que están unívocamente determinadas por el desorden presente en el sistema en estudio.

Las fluctuaciones de energía están asociadas a los anchos de las densidades de energía de cada fase, Δ_{FM} y Δ_{CO} que son una medida del desorden que hay en el sistema, en ese sentido el ejemplo mostrado ($\Delta_{FM} = \Delta$ y $\Delta_{CO} = 0$) corresponde a una curva para $g_{CO}(T)$ y una franja de ancho Δ para $g_{FM}(T)$ (ver figura 7.16). Entonces estamos suponiendo que el estado CO tiene pocas fluctuaciones mientras que el estado FM esta más desordenado debido a la presencia de lo que llamaremos defectos. Vimos que esto es consistente con el hecho de que mientras T_C varía notablemente con “y”, T_{CO} permanece casi constante⁴.

La imagen que puede hacerse es la siguiente: A una dada temperatura T_1 y en una dada zona del material, la energía libre local correspondiente a la fase FM $g_{FM}(T_1)$ tomará un valor determinado por los defectos mencionados anteriormente. Esto significa que su valor será mayor si la zona en cuestión esta rodeada de defectos que favorecen al CO (por ejemplo deformaciones del ángulo Mn – O – Mn respecto de 180°). Esa zona será entonces FM si $g_{FM}(T_1) < g_{CO}(T_1)$ a la que supusimos unívocamente definida (si planteamos fluctuaciones en $g_{CO}(T)$, la interpretación deberá hacerse en términos de cuánto se solapan las energías a cada T).

Como se ve claramente en la figura 7.16 el rango de coexistencia, que está delimitado por las líneas punteadas, es el rango en el cual las energías libres se superponen. Entonces el ancho Δ , es quien determina ese rango.

Esta forma de interpretar los resultados corresponde a pensar que las fluctuaciones pueden asociarse a la existencia de una distribución de temperaturas de transición del

estado CO al FM que varían localmente debido al desorden y que están acotadas al rango en que las densidades de energía libre de las fases se solapan como se muestra en la figura 7.16. Así, ciertas partes del material van pasando por la transición si su temperatura de transición local fue alcanzada y las demás no lo harán hasta que ocurra lo mismo con ellas dejando al sistema en un estado de coexistencia entre dos fases en el rango definido por T_C máxima y T_C mínima.

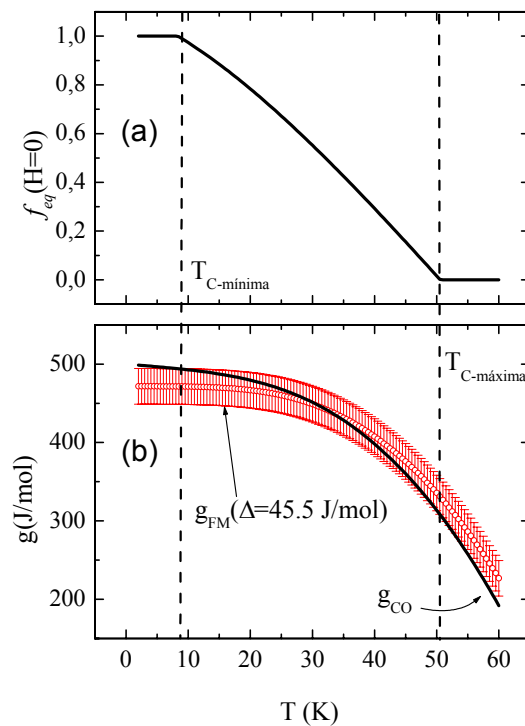


Figura 7.16: g_{CO} y g_{FM} vs T . Las fluctuaciones de la energía libre, hacen que la correspondiente al estado FM sea una franja. El rango en el cual hay SF determina un rango de T_C para las distintas partes del material (ver texto).

Utilizando este resultado podemos hacer una comparación entre los métodos utilizados en los trabajos del grupo de Dagotto¹¹⁻¹³ con el presente trabajo. Los autores introducen el desorden a través de una distribución de alguna de las constantes de acoplamiento entre espines. Para un material que atraviesa una transición PM a FM, la T_C se relaciona con la constante de acoplamiento J mediante²⁵:

$$T_C = \frac{s(s+1)}{3k_B} J, \quad (7.23)$$

donde s es el spin de los iones, J la constante de acoplamiento entre espines y k_B la constante de Boltzmann. Si suponemos $s \approx 1$, $T_C = \frac{2J}{3k_B}$, entonces podemos usar las T_C máxima y mínima obtenidas para obtener el rango de J al que corresponden.

Con nuestras T_C , se obtiene que el ancho de la distribución de J debe ser del orden de 3 meV. Si comparamos ese ancho con la constante J para el Fe ($J_{\text{Fe}} \approx 12$ meV²⁵) para obtener un orden de magnitud, vemos que el mismo es el 25 % de ese valor. Esto aporta credibilidad a nuestro modelo, ya que en las referencias 11 – 13, los autores encuentran que pueden obtener un estado de separación de fases proponiendo fluctuaciones de entre el 10 y el 50% en las constantes de acoplamiento y hopping.

Queda claro que la forma funcional para las densidades de energía determina la dependencia de f_{eq} y f_B con la temperatura y el campo magnético. La elección de la forma utilizada estuvo basada en la simplicidad del cálculo de las energías libres por lo que no hay hipótesis adicionales para sustentarla. Sin embargo, dado que la única hipótesis de nuestro modelo es que las densidades deben ser funciones centradas en los valores que se obtienen a partir de las mediciones de C_p , la forma usada es tan buena como cualquier otra y de hecho ha mostrado que reproduce cualitativamente los resultados. Realizamos pruebas con una densidad con forma triangular y con una cuadrática, pero dado que los resultados no mostraron modificaciones importantes y los cálculos resultaban significativamente más complicados, decidimos optar por la densidad uniforme.

Siendo que en este caso consideramos que la energía libre puede tomar distintos valores, esto puede implicar la existencia de mínimos cercanos en el espacio de las fases del sistema, si este pudiera ser conocido. Estos mínimos deben estar separados por barreras de energía, por lo que también debe haber una distribución de barreras a través de las cuales el sistema va pasando de un mínimo a otro. Un sistema de tales características irá evolucionando en el tiempo como se ha observado en las manganitas, y de hecho la existencia de una distribución de barreras fue postulada²² como la responsable de los particulares comportamientos dinámicos que ellas presentan.

En el caso particular del LPCMO(0.4), hemos mostrado que el desorden no es suficiente para reproducir los resultados experimentales, y que además debe considerarse que el sistema se encuentra fuera del equilibrio a baja temperatura.

La existencia de un estado en que el sistema se encuentra bloqueado, alcanza a reproducir las características de la dependencia en temperatura y campo magnético de la fracción FM en un experimento real. Dentro de este marco surge la temperatura de bloqueo, previamente introducida en las referencias 24 y 31. Esta temperatura tiene un significado claro, pero resulta difícil dar una forma para calcularla exactamente, siempre debemos caer en algún criterio. En este trabajo elegimos calcularla a través de mediciones de M vs. H a distintas T . Vimos que la dependencia obtenida alcanza para reproducir las características de las magnitudes experimentales.

Citando a Mathur y Littlewood⁴⁵, siempre que exista una frontera de fases de primer orden, puede haber coexistencia de fases. Esta coexistencia puede surgir por distintas razones aunque en general, un sistema libre debería estar en una fase u otra en el equilibrio. El ejemplo clásico de este tipo de comportamiento es la coexistencia agua/vapor en un recipiente de volumen fijo. En ese caso, las fracciones de equilibrio de gas y líquido se ajustarán para llenar el recipiente completo, restringidos externamente a ocupar un volumen constante. Dentro de la teoría de Landau, los autores muestran que no es necesario que la coexistencia sea impuesta externamente, o sea que las limitaciones pueden ser inherentes al material. En el caso de las manganitas, la separación de fases parece ser un estado de equilibrio que no está impuesto por condiciones externas, el responsable de esa coexistencia es el grado de desorden químico, que actúa como un limitador interno que induce deformaciones que a su vez producen correlaciones de largo alcance. Estas correlaciones serían quienes favorecen las tendencias que tiene el sistema a agruparse dando lugar a la separación de fases.

CONCLUSIONES

En resumen, hemos presentado un modelo fenomenológico para la descripción global del estado de separación de fases en manganitas. Para esto, hemos realizado mediciones del calor específico siguiendo un procedimiento que permite obtener el C_p

de las fases FM y CO por separado. A partir de esas mediciones obtuvimos la energía libre de Gibbs para cada una de las fases que coexisten.

Las energías libres obtenidas, fueron cercanas ya que su diferencia es del orden del término Zeeman para campos moderados en todo el rango de temperaturas estudiado.

Vimos que para obtener un estado de equilibrio de separación de fases a partir de esas energías, hay que proponer la existencia de una densidad de energía libre inhomogénea para cada fase centrada en los valores que se obtienen de las mediciones de calor específico. Nuestra hipótesis es que el desorden químico es el responsable de esta dispersión de las energías que origina la separación de fases.

Encontramos que nuestros resultados son compatibles con otros modelos de la separación de fases en donde el desorden se introduce en variables microscópicas, como por ejemplo las constantes de acoplamiento magnético entre espines.

Sin embargo, nuestros resultados indican que no alcanza esta imagen para reproducir las características de los resultados experimentales, en particular, la dependencia en temperatura y campo magnético de la fracción FM. Para obtener un acuerdo, hay que tener en cuenta que en un experimento, el estado de las manganitas con separación de fases se encuentra fuera del equilibrio. La dispersión de las energías libres, da lugar a la existencia de distintos mínimos cercanos en el espacio de las fases que están separados por barreras de energía, de manera similar a lo que ocurre en vidrios de spin. Las lentas relajaciones de la magnetización y la resistividad que se han observado en manganitas implican que esas barreras son relativamente altas. Entonces debe considerarse que, si se realiza una medición durante un tiempo en el cual la variable macroscópica medida (M ó f) varía menos que la resolución instrumental, el sistema se encuentra bloqueado, como se observa experimentalmente.

Agregando esta hipótesis, los resultados calculados manifiestan las mismas características que los experimentales, variando levemente de acuerdo al modelo que se use para cada variable involucrada (densidad de energía, temperatura de bloqueo, etc.).

La misma metodología presentada aquí puede utilizarse en otras manganitas con diagramas de fase y propiedades similares^{44, 46}, especialmente aquellos que presentan

transiciones abruptas inducidas por la aplicación del campo magnético a bajas temperaturas⁴⁷.

Algunos puntos del presente modelo no han sido profundamente analizados, por lo que se requiere más estudio. Entre ellos se encuentra la forma de las densidades de energía. También se requiere dar un significado más preciso al desorden en nuestro modelo y encontrar una vinculación “formal” con los anchos de energía libre. Una evidencia experimental de este ancho podría buscarse en la caracterización de las relajaciones de la magnetización de las manganitas⁴⁸. Queda también por estudiar una descripción de las energías libres en términos de algún enfoque fenomenológico como por ejemplo a través de la teoría de Landau de transiciones de fase.

¹ E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, Phys. Rep. 344,1 (2001).

² E. Dagotto, *The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer – Verlag, New York (2003).

³ A. Moreo, S. Yunoki y E. Dagotto, Science 283, 2034 (1999).

⁴ M. Uehara y col., Nature 399, 560 (1999).

⁵ P. Levy y col., Phys. Rev. B 62, 6437 (2000).

⁶ V. Podzorov y col., Phys. Rev. B 64, 140406(R) (2001).

⁷ K. H. Ahn y col., Phys. Rev. B 68, 92101 (2003).

⁸ A. J. Millis, Nature 392, 147150 (1998).

⁹ G. Alvarez y E. Dagotto, J. Mag. Mag. Mat. 272, 15 (2004).

¹⁰ Y. Imry y M. Wortis, Phys. Rev. B 19, 3580 (1979).

¹¹ A. Moreo y col., Phys. Rev. Lett. 84, 5568 (2000).

¹² J. Burgy y col., Phys. Rev. Lett. 87, 277202 (2001).

¹³ J. Burgy y col., Phys. Rev. Lett. 92, 97202 (2004).

¹⁴ H. Aliaga y col., Phys. Rev. B 68, 104405 (2003).

¹⁵ E. Dagotto, J. Burgy y A. Moreo, *Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates?*, Springer – Verlag, New York (2002).

¹⁶ I. G. Deac, J. F. Mitchel y P. Schiffer, Phys. Rev. B 63, 172408 (2001).

-
- ¹⁷ F. Rivadulla, M. A. López-Quintela y J. Rivas, *Phys. Lett.* 93, 167206 (2004).
- ¹⁸ R. Mathieu, *Phys. Rev. Lett.* 93, 227202 (2004).
- ¹⁹ J. M. De Teresa y col., *Phys. Rev. Lett.* 76, 3392 (1996).
- ²⁰ R. S. Freitas y col., *Phys. Rev. B* 64, 144404 (2001).
- ²¹ J. Dho, W. S. Kim y N. H. Hur, *Phys. Rev. Lett.* 89, 27202 (2002).
- ²² P. Levy y col., *Phys. Rev. Lett.* 89, 137001 (2002).
- ²³ E. Dagotto, (sin publicar) disponible en arXiv: cond-mat/0302550, (2003).
- ²⁴ L. Ghivelder y F. Parisi, *Phys. Rev. B* 71, 184425 (2005).
- ²⁵ N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing (1976).
- ²⁶ A. Yakubovskii y col., *Phys. Rev. B* 62, 5337 (2000).
- ²⁷ M. Uehara y S-W. Cheong, *Europhys. Lett.* 52, 674 (2000).
- ²⁸ K. H. Kim y col., *Phys. Rev. Lett.* 84, 2961 (2000).
- ²⁹ A. M. Balagurov y col., *Eur. Phys. J. B* 19, 215 (2001).
- ³⁰ P. Levy y col., *Phys. Rev. B* 65, 140401 (2002).
- ³¹ L. Ghivelder y col., *Phys. Rev. B* 69, 214414 (2004).
- ³² Z. Zirák, S. Krupicka, Z. Simsa, M. Dlouhá, y S. Vratislav, *J. Magn. Magn. Mater.* 53, 153 (1985).
- ³³ I. G. Deac et al., *Phys. Rev. B* 65, 174426 (2002).
- ³⁴ F. M. Woodward et al., *Phys. Rev. B* 70, 174433 (2004).
- ³⁵ V. N. Smolyaninova y col., *Phys. Rev. B* 62, R6093 (2000).
- ³⁶ V. Hardy y col., *Phys. Rev. B* 67, 24401 (2003).
- ³⁷ H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford (1971).
- ³⁸ L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford, 3rd Edition (1980).
- ³⁹ E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperatures*, Plenum Press, New York (1966).

⁴⁰ Usamos además que el calor intercambiado in una transformación isobárica es igual a la diferencia de entalpías entre los estados inicial y final (ver por ejemplo: F. W. Sears, *An introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases an Statistical Mechanics*, Addison – Wesley (1959)).

⁴¹ P. Sharma y col., Phys. Rev. B 71, 224416 (2005).

⁴² K. H. Ahn, T. Lookman y A. R. Bishop, Nature 428, 401 (2004).

⁴³ G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin y V. M. Vinocur, Rev. Mod. Phys. 66, 1125 (1994).

⁴⁴ P. G. Radaelli y col., Phys. Rev. B 63, 172 419 (2001).

⁴⁵ N. D. Mathur y P. B. Littlewood, Solid State Comm. 119, 271 (2001).

⁴⁶ J. Hejtmánek y col., J. Appl. Phys 89, 7413 (2001).

⁴⁷ R. Mahendiran y col., Phys. Rev. Lett. 89, 286602 (2002); L. M. Fisher y col., Phys. Rev. B 70, 212411 (2004); D. S. Rana, R. Nirmala y K. Malik, Europhys. Lett. 70, 376 (2005).

⁴⁸ A. Labarta y col., Phys. Rev. B 48, 10240 (1993); O. Iglesias y col, Z Phys. B 100, 173 (1996).

Conclusiones Generales

Este trabajo se puede dividir en dos partes. La primera parte (capítulos 3 a 6) se dedicó al estudio de las propiedades físicas de manganitas con separación de fases como así también a la posibilidad de manipular las fases que coexisten mediante distintos estímulos externos. En esa parte observamos comportamientos particulares, en los cuales la SF presenta características de estado fuera del equilibrio. Esto motivó a que en la segunda parte (capítulo 7) realicemos un estudio del estado de SF incluyendo las características de equilibrio y dinámicas del mismo.

El campo magnético fue el primer estímulo externo estudiado. Vimos que las muestras con SF presentan una MR característica de bajo campo magnético, cuya magnitud es comparable o incluso mayor que la CMR. La causa de este fenómeno es el crecimiento de fase FM inducido por la aplicación del campo magnético en modo FC. Mediante mediciones de magnetización y resistividad eléctrica modelamos el crecimiento de las regiones FM en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ en términos de un parámetro relacionado con la distribución espacial de las fases que coexisten. Vimos que la magnetorresistencia de bajo campo se ve favorecida en muestras en las que la fracción de fase FM se encuentra levemente por debajo del límite de percolación. A diferencia de la CMR, la cual se manifiesta en las cercanías de T_C , la MR asociada a la SF se manifiesta en todo el rango en que las fases coexisten.

El aumento de la fase FM (CO) se produce mediante un incremento (reducción) del campo magnético mantenido durante unos minutos a temperatura constante. Esto permite que el compuesto pueda retener las variaciones de campo en la cantidad relativa de fases que coexisten, dando lugar a un efecto de memoria. Las características del compuesto que se utilice harán que el crecimiento de una u otra fase se vea favorecido.

En $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, el cual posee una fase CO preponderante a baja temperatura, el crecimiento de esta última resulta más fácil de inducir que el de la fase FM. Un resultado opuesto se observa en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y=0.3$, el cual es FM homogéneo a baja T. Esta característica se debe a la existencia de un estado metaestable dependiente de cada compuesto y de la historia térmica y magnética a que fue sometida la muestra. Lo último pudo verificarse observando las relajaciones de las propiedades físicas al apagar el estímulo utilizado (ya sea el incremento o la reducción del campo magnético). Si el estímulo ayuda a alcanzar ese estado de equilibrio, eso se verá reflejado en una relajación más lenta luego de apagarlo, como en el caso de la reducción del campo magnético en modo FC en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. La magnitud del efecto no solo depende del compuesto sino también del rango de temperatura en que se realice el experimento ya que la SF presenta un comportamiento diferenciado en distintos rangos de temperatura, como fue comprobado previamente a este trabajo para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

En cuanto a las posibles aplicaciones prácticas de este efecto nos encontramos con dos limitaciones principales, por un lado el largo tiempo de aplicación de campo magnético necesario para observar el efecto y por el otro el hecho de que el mismo se optimice muy por debajo de temperatura ambiente.

Las características de estado fuera del equilibrio que presenta el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, también se evidencian en el efecto que provocan los ciclados térmicos y en las relajaciones isotérmicas a baja temperatura. Presentamos un modelo según el cual el efecto producido por los ciclados térmicos se origina por marcas que quedan en la interfase FM/CO y no se borran a temperatura ambiente. El hecho de que las relajaciones no saturan en los tiempos de laboratorio indica que la coexistencia de fases sería una consecuencia de la dinámica lenta de crecimiento del CO, o sea que es una metaestabilidad. Entonces, el estado del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ en un experimento puede ser la consecuencia de una SF “estática” dada por el desorden químico y las tensiones acumuladas en la interfase FM/CO y una SF “dinámica” evidenciada en las relajaciones.

En $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.3$ observamos un comportamiento similar, por lo que ésta parece una característica de la SF y no de un compuesto en particular (dado que ambos presentan SF con características bien diferenciadas).

Mostramos evidencias del carácter estructural de la SF en manganitas ya que los efectos estudiados se ven afectados por la aplicación de presión hidrostática y un recocido a 500 °C puede borrar el efecto de los ciclados térmicos de baja temperatura.

Se ha visto previamente que la sustitución de La por Pr en el compuesto $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ estabiliza al estado de SF. En este trabajo realizamos un análisis de la sustitución de La por Nd y obtuvimos resultados similares. La variación de $\langle r_A \rangle$ resultante de la sustitución química, es la responsable de la aparición de regiones CO en un material que es FM homogéneo. La formación del estado de SF se origina debido al carácter aleatorio de esa sustitución. Las inhomogeneidades químicas no pueden darse en regiones de gran tamaño, por lo que si el tamaño característico de las fases que coexisten es del orden de 1 nm, como se observa por TEM para el $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, las distorsiones generadas por las inhomogeneidades deben acoplarse con las tensiones que se generan en las interfases FM – CO. Para dopajes intermedios, en la zona en que hay SF, observamos la evidencia de un comportamiento dinámico característico de la coexistencia de fases. El desorden generado por la sustitución aleatoria de La por Nd puede ser el responsable de este comportamiento.

Vimos que el efecto que produce la aplicación de estímulos eléctricos en manganitas del tipo $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con separación de fases, comúnmente atribuido a la ruptura del estado de orden de carga, está directamente relacionado con el calentamiento de las muestras y las características dinámicas del estado de SF. El efecto se origina porque la dependencia de r vs T posee una componente dinámica que hace que las muestras puedan presentar un comportamiento de tipo metálico al enfriar el sistema ($^3r/^3T > 0$) aunque la fase FM no forme caminos percolativos. La componente dinámica deja de afectar a la dependencia de r vs T al invertir el sentido de la rampa de temperatura, con lo que la pendiente cambia de signo evidenciando el carácter aislante de la muestra. Esto último alcanza para explicar por qué un pequeño calentamiento no detectado de la muestra produce una reducción de la resistividad sin la necesidad de que haya un efecto de delocalización de la carga.

Finalmente, realizamos el estudio del compuesto $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y=0.4$, el cual presenta SF y su comportamiento dinámico característico. Construimos un

modelo global del estado de SF a partir de consideraciones termodinámicas tomando ventaja del hecho de que en el compuesto seleccionado es posible obtener las energías libres de las fases homogéneas FM y CO. Las energías libres obtenidas son cercanas, lo que explica en cierta medida la tendencia de las manganitas hacia la coexistencia de fases. Sin embargo es necesario introducir desorden en el modelo para estabilizar el estado de SF. En este caso lo hicimos permitiendo que la energía libre de la fase FM sea inhomogénea. Esto es equivalente a lo que se suele hacer en modelos microscópicos, en los que se introduce el desorden en las constantes de acoplamiento entre espines, ya que ambas formas conducen a la existencia de una distribución de temperaturas de transición magnética.

El comportamiento dinámico fue modelado suponiendo que la evolución está determinada por una dinámica jerárquica con barreras de energía que divergen cuando el sistema se acerca al equilibrio, lo que explica las relajaciones lentas que se observan.

De esta forma pudimos entender la respuesta del estado de separación de fases ante variaciones de temperatura y de campo magnético y reproducir las características de equilibrio y dinámicas, las cuales pudieron ser comparadas satisfactoriamente con resultados experimentales. Pudimos confeccionar un diagrama de fases donde se resumen las propiedades estáticas y dinámicas del sistema, el cual indica que éstas dependen de la historia térmica y magnética a que se haya sometido al sistema.

Las conclusiones aquí presentadas y el trabajo en sí, muestran el alto grado de complejidad que presentan las propiedades físicas de las manganitas con SF. En ese sentido parece difícil llegar a un grado de generalización suficiente que permita un completo entendimiento de esta familia de compuestos. Sin embargo hay un acuerdo general según el cual el desorden químico o estructural parece ser el que origina la coexistencia de fases. Los resultados de la segunda parte de este trabajo están de acuerdo con esa imagen. Vimos que muchas de las propiedades de las manganitas muestran que el estado en un experimento tiene características de estado fuera del equilibrio. La facilidad de manipular las fases en coexistencia y su comportamiento dinámico serían entonces consecuencias del delicado balance entre las fases que coexisten y su cercanía en energías.

Un desafío en el entendimiento de la física de las manganitas lo constituye el desarrollo de una teoría para el estado de SF guiada por las semillas dejadas por los trabajos computacionales y los tratamientos fenomenológicos como el modelo termodinámico presentado en esta tesis. Sería interesante además, que ese estudio pudiera ser extendido a otros sistemas de electrones fuertemente correlacionados que presentan comportamientos en los cuales las inhomogeneidades juegan un rol importante, como por ejemplo los superconductores de alta T_c .

Publicaciones surgidas a partir de esta Tesis

1. Thermodynamic modelling of phase separated manganites. **J. Sacanell**, F. Parisi, J. C. P. Campoy, L. Ghivelder. *Physical Review B* 73, 14403 (2006).
2. The electrical current effect in phase separated $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$: Charge order melting vs. Joule heating. **J. Sacanell**, G. Leyva, P. Levy, *Journal of Applied Physics* 98, 113708 (2005).
3. Magnetoresistive memory in phase separated $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. **J. Sacanell**, F. Parisi, P. Levy, L. Ghivelder. *Physica B* 354/1-4, pp. 43-46 (2004).¹
4. Magnetoresistance in phase separated $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite. R.S. Freitas, L. Ghivelder, **J. Sacanell**, P. Levy, F. Parisi. *J. Mag. Mag. Mat. Volumes 272-276*, (2004), Pages 1745-1747.²
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, F. Parisi. *Jour. Of Alloys and Compounds* 369/1-2 (2004) 74-77.³
6. Persistent magnetoresistive memory in phase separated manganites. P. Levy, F. Parisi, **J. Sacanell**, L. Granja, M. Quintero, J. Curiale, G. Polla, G. Leyva, R. Freitas, L. Ghivelder, C. Acha, T. Y. Koo and S-W. Cheong. *J. Mag. Mag. Mat.* 258-259, 293 (2003).⁴
7. Non-volatile magnetoresistive memory in phase separated $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, **J. Sacanell**, G. Leyva, G. Polla, R.S. Freitas, L. Ghivelder. *Physical Review B* 65, 140401(R) (2002).
8. Correlation between magnetic and transport properties of phase separated $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. **J. Sacanell**, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla, F. Parisi. *Physica B: Condensed Matter*, Volume 320, Issues 1-4, July 2002, Pages 90-93.⁵

¹ Proceeding de “En las Fronteras de la Materia Condensada”, FCM2004. Buenos Aires, Argentina, 2004.

² Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM). Italia, 2003.

³ Proceedings del “VI Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications”. Mexico (2003).

⁴ Proceeding del “Second Moscow International Simposium on Magnetism”: Moscú, 2002.

⁵ Proceeding del “5th Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications”: Bariloche, Argentina, 2001.