

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Propiedades electricas y magnéticas
de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$**

por. Lic. Mariano Quintero

Director.

Dr. Pablo Levy

(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y tecnología mención física.

Republica Argentina

2007

Prólogo 1

1. Introducción

1.1 Óxidos de valencia mixta	5
1.1.1 Estructura cristalina	5
1.1.2 Doble intercambio y ferromagnetismo	9
1.1.3 Efecto Jahn Teller. Modelo iónico	10
1.1.4 Orden de carga	11
1.2 Separación de fases	13
1.2.1 Magnetorresistencia en sistemas homogéneos	14
1.2.2 Magnetorresistencia en sistemas con separación de fases	16
1.3 Un sistema prototípico: $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	18
1.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	18
1.3.2 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	20
1.3.3 $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	21
1.4 Detalles experimentales	27
1.4.1 Síntesis de muestras	28
1.4.2 Mediciones de magnetización	28
1.4.3 Mediciones de transporte eléctrico	28
1.4.4 Aplicación de pulsos de tensión	29
1.5 Referencias	.30

2. Separación de Fases en $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$

2.1 Introducción	33
2.2 El sistema $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	35
2.2.1 Diagrama de fase	35
2.2.2 Efectos de campo magnético y dopaje	39
2.2.3 La región intermedia	41
2.2.4 Magnetorresistencia	46
2.2.5 Evidencia de estado fuera del equilibrio	48
2.3 Separación de fases estática y dinámica	49
2.3.1 Relajaciones temporales	50
2.3.2 Crecimiento de fase FM inducido por campo magnético	54
2.3.2.1 Mediciones de resistividad	54
2.3.3 Diagrama del comportamiento estático y dinámico	54
2.4 Conclusiones	68
2.5 Referencias	69

3 El estado de equilibrio

3.1 Introducción	71
3.2 Campo umbral	72
3.3 Fracción de equilibrio	76
3.4 Conclusiones	79
3.5 Referencias	80

4 Calentamiento local por corrientes altas

4.1 Introducción	81
4.2 La muestra LaNd	83
4.3 Corrientes altas en LaNd 0.3	87
4.3.1 Descripción del experimento	87
4.3.2 Calentamiento por efecto Joule	91
4.4 Conclusiones	95
4.5 Referencias	96

5. Cambio de resistencia inducido por campo eléctrico

5.1 Introducción	97
5.2 Notación de los experimentos	99
5.3 Resultados experimentales.	104
5.3.1 Intercambio de resistencia	104
5.3.2 Efecto de acumulación	108
5.3.3 Curvas de tensión Vs Corriente	111
5.3.4 Efectos del área de contactos	115
5.3.5 Efecto sobre una muestra monocristalina	123
5.3.6 Efecto del campo magnético	126
5.4 Posibles explicaciones para el efecto	128
5.4.1 Modelo de ocupación de dominios	128
5.4.2 Transporte de oxígeno	130
5.4.3 Inyección de cargas	133
5.5 Análisis de resultados	135
5.5.1 Intercambio de resistencia	135
5.5.2 Efecto de acumulación	138
5.5.3 Curvas de tensión Vs Corriente	139
5.5.4 Efectos del área de contactos	140
5.5.5 Efecto sobre una muestra monocristalina	144
5.5.6 Efecto del campo magnético	144
5.6 Cambio de resistencia en función de la temperatura	146
5.6.1 Resultados experimentales	147
5.6.2 Simulaciones numéricas	151
5.7 Conclusiones	152
5.8 Referencias	154

6. Conclusiones Generales 155

Apéndice A: Teoría de medio efectivo 159

Apéndice B: Barrera Schottky 163

Agradecimientos.

Es difícil intentar mencionar a todas las personas que de alguna manera me ayudaron a llegar a este momento. Espero que quienes sean omitidos en esta lista sepa disculpar tal error.

En primer lugar quiero agradecer a mi director Pablo Levy por permitirme trabajar a su lado valorando mi opinión, muchas veces a pesar de que no estaba de acuerdo con la suya.

A Francisco Parisi, por ayudarme con algunas ideas del Capítulo 2 y por estar siempre disponible para discutir algo de física.

A Luis Ghivelder, de la Universidad Federal de Rio de Janeiro por permitirme utilizar las facilidades de su laboratorio y haberme hecho sentir como en casa durante mis estancias en Brasil.

A Gabriela Leyva por la fabricación de las muestras que se utilizaron en esta Tesis y a Griselda Polla por las muestras flexibles que no llegaron a formar parte de esta Tesis.

A Joaquin y Leticia, por haber estado siempre para discutir diversos aspectos del trabajo y ayudarme en los momentos en los que no sabía para donde correr.

A la gente de materia condensada por brindar un ámbito de trabajo agradable, haciendo que durante estos cuatro años, ir a CNEA fuera un placer.

En lo personal, quiero agradecer a mis padres y a mi hermana por la ayuda y el apoyo brindado no sólo en estos cuatro años, sino en los 28 años que llevo de formación, desde el 7 de marzo de 1979, día en que comencé el jardín de infantes y nació mi hermana Celeste.

A la familia “de fabrica”, a Vilma, Niber, Lidia, Telbio, Adrian, Verónica, Carlos, Mimi, Nestor, Esteban, Santiago, Agustin, Miranda. A la familia “adquirida”, Pablo, Estela, Gerado, Nill, Lucas, y aunque no los conozca personalmente, a Cecilia, Paco y Gaby.

A los amigos de la secundaria (y sus derivados), Adrian, Nieves, Rodrigo, Iaca, Erika, Verónica, Maru, Esteban. A los amigos de las letras, Yanina, Nora, Roberto y Pablo. A los amigos de la facultad, Sergio, Matias, Gaston, Chino, Andrea, Eugenia, Gaby, Cecilia, Verónica, Luis y la Ponja.

A “las médicas”, Gaby, Yamila y Laura, que a pesar de derivar de algún otro grupo, tienen entidad propia entre mis amigos.

A los “jóvenes” CNEA, Joaquin, Leticia, Daniel, Claudio, Verónica, Solange, Ignacio, Ines, Flavio, Tristana y Yanil, por los almuerzos “distendedores”.

Quiero agradecer especialmente a alguien a quien injustamente omití en los agradecimientos de mi Tesis de Licenciatura, a Angel Gomez. Cuando aún estaba en el secundario fueron sus palabras las que hicieron que me dedique a la Física. Gracias!!

Y ahora viene el párrafo dedicado a esa persona que aguantó mis últimos años de Tesis. A esa personita que llegó a llenar mi vida con su alegría, con sus charlas, con su amor. Me refiero a mi esposa Daniela, que día a día me llena con su amor y me ayuda a disfrutar mas las cosas buenas y sufrir menos las malas. Sin lugar a dudas ésta Tesis sería distinta sin haber tenido su apoyo durante el proceso de escritura. Por eso, por los proyectos futuros, y por todo, quiero agradecerle por su amor.

Como dijo el filósofo Ceratius, “gracias totales”.

Resumen.

Se estudiaron propiedades de óxidos de manganeso con valencia mixta, comunmente llamados “manganitas” a través de mediciones de magnetización y transporte eléctrico. En los últimos años se observó la presencia de un estado inhomogéneo intrínseco en diferentes manganitas, por lo que el interés se focalizó en el estudio de las propiedades del estado de coexistencia de fases con diferentes propiedades estructurales, elécticas y magnéticas.

En este trabajo se abordaron dos aspectos diferentes de las manganitas como son los efectos dinámicos relacionados con la coexistencia de fases y el cambio de resistencia de contacto inducido por pulsos de tensión. El trabajo fue realizado fundamentalmente sobre muestras policristalinas de la serie $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

En primer lugar se estudió el comportamiento del sistema $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ para todo el rango de concentraciones de Pr. Se obtuvo un diagrama de fases en el cual, para valores bajos de “y” el estado del sistema es de tipo ferromagnético, mientras que para concentraciones altas el estado es de tipo antiferromagnético. En la región de concentraciones intermedias, el sistema se encuentra caracterizado por el estado de separación de fases, por lo que el estudio se concentró en dicha región (para $0.26 < y < 0.4$). Se observan diferentes aspectos que indican que el sistema se encuentra fuera de equilibrio, como relajaciones temporales y dependencia del estado final con el “camino” recorrido en el plano H-T. Debido a la posibilidad de hacer crecer a la fase FM aplicando campos magnéticos moderados ($H < 1 \text{ T}$) fue posible estudiar el comportamiento dinámico del sistema para diferentes campos, lo que permitió diferenciar regiones en el plano H-T. También fue posible, analizando las relajaciones del sistema luego de aplicar diferentes campos magnéticos, determinar cuál es el estado de equilibrio del sistema. Se encontró que la presencia del estado de separación de fases dinámica coincide con el rango de temperaturas en el cual el estado del sistema está más alejado del equilibrio.

Para el estudio del efecto de cambio de resistencia de contacto por pulsos de tensión se realizaron mediciones en las cuales se midió la tensión sobre cada uno de los contactos por separado. Se observó en todas las muestras que se midieron que al aplicar los pulsos la resistencia de contacto cambia entre estados bien diferenciados, estables y que

permanecen luego de varias horas. Fue posible establecer una relación entre la polaridad de los pulsos aplicados y el estado de resistencia (alta o baja) en el que quedaba la resistencia de contacto. Se encontraron diferencias en la forma de las curvas IV correspondientes a los diferentes estados y en la capacidad de acumular el efecto. Esto indica que los estados de resistencia tienen una naturaleza distinta. Al realizar mediciones en las cuales se cambió el área de los contactos se observó una dependencia entre la intensidad del efecto y el área del contacto. Los resultados experimentales fueron contrastados con diferentes modelos, encontrándose que la descripción que mejor se ajusta es la de un efecto de inyección de carga al aplicar los pulsos. Finalmente se comparó a resultados experimentales en función de la temperatura con los que se obtienen de simulaciones numéricas, lo que permitió estudiar detalles asociados a la carga que se inyecta. Las cargas inyectadas pasan a formar parte de la banda de conducción del material, por lo que tendrán como efecto un cambio local del dopaje del sistema alrededor del contacto por el que se aplica el pulso.

Abstract.

Properties of mixed-valent manganese oxides (so called “manganites”) has been studied using magnetization and electric transport measurements. In the last few years, the presence of an intrinsic inhomogeneous state has been observed in some manganites, moving the focus of the attention to the properties of the coexistence of phases exhibit different structural, electrical and magnetic properties.

In this work we approach two different aspects associated with manganites named the dynamical effects related with the phase coexistence and the resistance switching induced by voltage pulses. The work has been released mainly on polycrystalline samples of $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

The behavior of the system $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ was studied for the entire range of Pr concentrations. A phase diagram was obtained showing a ferromagnetic behaviour for low “y” values and an antiferromagnetic behaviour for high “y” values. In the middle region ($0.26 < y < 0.4$) the system is characterized by the phase separation state. In this region we focus our attention. The presence of time relaxation and dependence of the final state of the system with the path in the H-T plane indicate that the system is out of equilibrium. The possibility of increase the amount of FM phase applying moderated magnetic fields ($H < 1$ T) allow us to study the dynamical behaviour of the system with different magnetic fields, identifying different regions in the H-T plane. It was also possible, studying the time relaxations after the application of different magnetic fields, obtain the equilibrium fraction of the system. We find a direct relation between the presence of dynamic phase separation with dc temperature region where the system is very far from the equilibrium.

For the study of the resistive switching effect induced by voltage pulses, measures were made over separated electric contacts. The effect was observed in all the samples, obtaining well differentiated, stable and permanent resistance levels. A relation between the polarity of the applied pulses with the sign of the effect has been determined. Differences in the IV characteristics of the different resistance states and in the capacity to accumulate the effect indicates that the nature of the high and low resistance state is not the

same. A dependence of the magnitude of the effect with the area of the contacts was observed. The experimental data was compared with results from different models, concluding that the origin of the effect is producing a charge injection in the region near the electric contact.

Finally, the experimental dependence with temperature was compared with that obtained from numerical simulations, allowing us to conclude that the injected charge induces local changes in the doping level of the system.

Prólogo

Los orígenes del estudio de las manganitas pueden hallarse en 1950, en los trabajos de Jonker¹ y Zener². En ese entonces el estudio estaba orientado a entender la importante correlación que se observaba entre el ferromagnetismo y las propiedades de transporte eléctrico. En este marco, Wollan y Koehler³ realizaron un trabajo experimental en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en 1955, estudiando las distintas propiedades magnéticas y la estructura cristalina en función del dopaje x . Obtuvieron como resultado un diagrama de fases en el cual encontraron distintas formas de antiferromagnetismo. También mostraron mediciones en las que sugieren que, para ciertas composiciones, hay una mezcla de fases antiferromagnética (AFM) y ferromagnética (FM).

Luego de este primer período de estudios en manganitas, se perdió el interés en estos sistemas, hasta que en la década del '90 se encontró en éstos un importante efecto de magnetorresistencia. Debido a la necesidad de disponer de sistemas de almacenamiento magnético de información cada vez más pequeños, el descubrimiento de este efecto reavivó el interés en las manganitas para ser utilizadas como lectores magnéticos. La magnitud de la magnetorresistencia que se encontró resultó ser más grande que la mayor observada hasta aquel momento, a la que se había denominado magnetorresistencia "gigante". Es por eso que al efecto en manganitas se lo denominó magnetorresistencia "colosal" (CMR)^{4 5}.

A finales de la década del '90, existían numerosas evidencias experimentales en las cuales se proponía que el estado fundamental de algunas manganitas podría estar caracterizado por la presencia de inhomogeneidades intrínsecas⁶. Utilizando técnicas microscópicas como microscopía electrónica de transmisión⁷ (TEM) y microscopía de efecto tunel⁸ (STM) se pudo observar la presencia de inhomogeneidades de carga y estructurales que pueden asociarse con la coexistencia de fases metálica y aislante. Los tamaños de estas inhomogeneidades van desde los pocos nm hasta los μm . La factibilidad de la existencia de un estado de separación de fases (PS) de tipo electrónica fue mostrada recientemente en estudios teóricos^{9 10}. La interrelación entre el ferromagnetismo y la conducción de tipo metálica hace que la coexistencia sea entre estados FM metálico y AFM que suele estar asociado a un tipo de aislante conocido como orden de carga (CO) en el cual los iones Mn^{+3} y Mn^{+4} forman un arreglo regular. En la actualidad se cree que la separación de fases es una característica intrínseca de algunas manganitas y que puede ser controlada mediante factores externos (dopaje,

tamaño de grano, cerámico, estequiometría de oxígeno, etc.).

En el marco de la separación de fases se pueden destacar los trabajos de Uehara y col.⁷ en el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, en donde observaron clusters FM y AFM de hasta 500nm de diámetro utilizando TEM y se la asoció a la transición metal-aislante que ocurre al dopar al sistema con una transición de tipo percolativa. Así, la magnetorresistencia de bajo campo está dominada por el efecto que tiene el campo magnético sobre la estabilidad de las distintas fases^{11 12}.

También utilizando TEM, Mori y col.¹³ observaron clusters de 50 nm en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ y mediante difracción de neutrones, Huang y col.¹⁴ observaron fases FM y AFM coexistiendo en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mientras que Ritter y col.¹⁵ lo observaron en $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

A partir de estos resultados surgen básicamente dos líneas para entender la PS. En la primera se considera que la PS está generada por la segregación intrínseca de cargas. Así, aparecen regiones en las cuales la densidad de carga del sistema cambia localmente, mientras que la densidad global está dominada por el dopaje. Debido a las interacciones Coulombianas que se generarían entre la red de iones y las segregaciones de carga, éstas podrían alcanzar sólo dimensiones nanométricas, lo que entraría en contradicción con los resultados experimentales en los cuales se observaron dominios del orden de los μm . Sin embargo, no está comprobado que este mecanismo pueda ser descartado, ya que resulta factible para explicar la PS para bajos dopajes, en donde las inhomogeneidades son de dimensiones nanométricas.

En la otra línea, la PS estaría originada en el desorden químico propio del material. En este caso, el desorden puede estar dado por el nivel de dopaje, el tamaño del ion en el sitio A, el tamaño del grano cerámico en muestras policristalinas, la presencia de defectos, etc.^{16 17}. El hecho de que la PS se observe cerca de una transición de primer orden puede estar relacionado con que el desorden favorezca a una u otra fase en distintas regiones de la muestra.

En la actualidad la comunidad científica vuelca su esfuerzo en comprender la naturaleza del estado de PS y la estabilidad de las fases que coexisten. Parte de este interés surge de las similitudes que se han encontrados con sistemas vítreos, en los cuales las propiedades eléctricas y magnéticas varían con el tiempo. Más recientemente, en la investigación en manganitas han aparecido nuevas características, como el cambio de resistencia inducido por la aplicación de pulsos de campo eléctrico¹⁸. Si bien el cambio de resistencia por pulsos de tensión se observa también

en otros materiales¹⁹, el conocimiento que se adquirió durante los últimos años sobre manganitas las convierte en candidatas para el estudio de éste efecto.

En resumen, el estudio de la existencia y estabilidad de la PS en manganitas es un tema que está lejos de ser cerrado y su comprensión abre las puertas a entender otros sistemas en los cuales se observen inhomogeneidades intrínsecas. Por otro lado, el estudio del efecto de cambio de resistencia por pulsos de campo eléctrico en manganitas es un campo de estudios que adquiere una gran importancia por su posible utilización en dispositivos de memoria resistiva (RRAM).

En ésta Tesis se focaliza el estudio de la fenomenología relacionada con la separación de fases y el efecto de intercambio de resistencia por pulsos de tensión en el sistema $\text{La}_{0.325-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

En el Capítulo 1 se realiza una introducción general sobre las manganitas, el método de síntesis de las muestras y las técnicas experimentales utilizadas.

En el Capítulo 2 se concentrará el estudio en el sistema $\text{La}_{0.325-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, discutiendo aspectos generales de toda la serie. Sobre el compuesto con $y = 0.3$ se estudiarán los efectos dinámicos asociados a la estabilidad de las distintas fases que coexisten.

El Capítulo 3 se dedica a la determinación del estado de equilibrio del sistema a partir del análisis de las relajaciones temporales del sistema.

En el Capítulo 4 se mostrarán resultados asociados con efectos de calentamiento Joule debido a aplicación de corrientes altas sobre la muestra. Si bien este Capítulo utiliza conclusiones extraídas a partir del análisis presentado en los Capítulos anteriores, tiene como objetivo preparar el terreno para los resultados que se presentarán en el Capítulo siguiente.

En el Capítulo 5 se estudiará el efecto de cambio de resistencia debido a la aplicación de pulsos de tensión. Los resultados experimentales se discutirán en el marco de un modelo fenomenológico que captura las generalidades del efecto. Por otro lado, el mecanismo que da origen al efecto será analizado comparando los resultados experimentales con los predichos por dos modelos que explican el efecto de manera diferente. Finalmente, un análisis del efecto en función de la temperatura y su comparación con resultados provenientes de simulaciones numéricas ayudará a corroborar las conclusiones obtenidas a partir de los resultados a temperatura ambiente.

En el Capítulo 6 se presentarán las conclusiones generales del trabajo.

Como apéndice a esta Tesis se agrega una breve discusión sobre Teoría de Medio

Efectivo (apéndice A) y Barreras Schottky (apéndice B). Si bien estos temas no serán analizados en profundidad en la Tesis, ayudarán a comprender con mas detalle algunos aspectos que se discutirán en el trabajo.

1. Introducción

1.1-Oxidos de valencia mixta.

Al hablar de manganitas nos referimos a óxidos de manganeso cuya fórmula general es $A_{1-x}A'_xMnO_3$, donde A es un Lantánido y A' una tierra alcalina divalente ²⁰(por ejemplo Ca, Ba, Sr).

Estos compuestos pueden considerarse como una solución sólida entre los compuestos de dopaje extremo, como por ejemplo $LaMnO_3$ y $CaMnO_3$ cuyos estados de valencia son $La^{+3}Mn^{+3}O_3^{-2}$ y $Ca^{+2}Mn^{+4}O_3^{-2}$ respectivamente.

La totalidad del Mn se encuentra con valencia +3 en $La^{+3}Mn^{+3}O_3^{-2}$, y si sustituimos una fracción de La^{+3} por Ca^{+2} una parte del Mn tendrá valencia +4. Entonces obtendremos un sistema de valencia mixta del tipo $(La^{+3}_{1-x}Ca^{+2}_x)(Mn^{+3}_{1-x}Mn^{+4}_x)O_3^{-2}$ en donde la cantidad de Mn^{+3} y Mn^{+4} dependerá de la cantidad de La que haya sido sustituida por Ca.

Las configuraciones electrónicas del Mn^{+3} y el Mn^{+4} son $3d^4$ y $3d^3$ respectivamente, esto quiere decir que el Mn^{+3} posee un electrón de más respecto del Mn^{+4} , y es el responsable del transporte eléctrico en manganitas.

1.1.1-Estructura cristalina

La estructura cristalina de estos materiales es del tipo perovskita, en la cual el Mn se ubica en el denominado sitio B y el lantánido y la tierra rara “comparten” el sitio A (Figura 1.1). En esta estructura, cada ion Mn se encuentra en el centro de un octaedro formado por oxígeno.

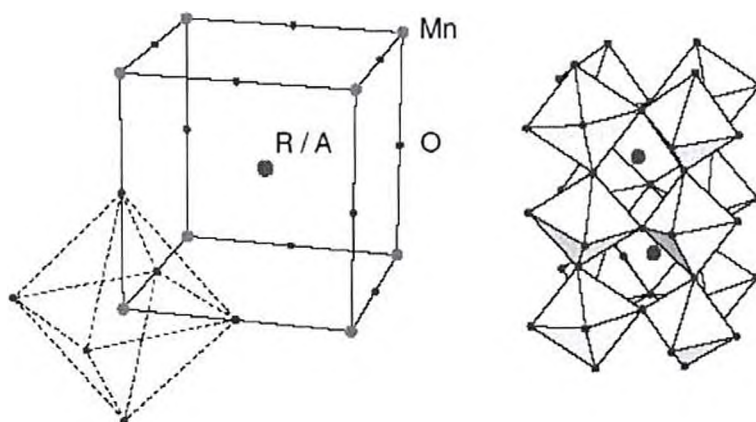


Figura 1.1: izquierda: estructura perovskita ideal. Derecha: estructura real del $LaMnO_3$ a $T = 1.5 K$ ²¹
Los puntos rojos corresponden al sitio A, los verdes al sitio B y los azules son los oxígenos.

La estructura de la perovskita cúbica ideal se encuentra distorsionada en la mayoría de las manganitas debido fundamentalmente a dos efectos: la diferencia en el tamaño de los cationes y el efecto Jahn - Teller, por el cual la distorsión del octaedro de oxígenos produce la separación de los niveles de energía 3d del ión de Mn^{+3} , produciendo una disminución en la energía. El ión en el sitio A tiene una coordinación 12 con el oxígeno, mientras que el del sitio B una coordinación 6.

Las estructuras distorsionadas son por lo general ortorrómbicas. Las distintas distorsiones que pueden darse son:

- El grupo O_6 puede cambiar su forma, por ejemplo de ser un octaedro puede pasar a ser una bipirámide tetragonal.
- El catión B (en nuestro caso el Mn), puede desplazarse del centro del octaedro cuando éste es pequeño.
- El octaedro MnO_6 puede inclinarse o rotar respecto a otro, al reducirse el tamaño de la cavidad ocupada por el catión A.

Estas distorsiones pueden darse juntas o por separado.

Las manganitas de valencia mixta pueden exhibir distintas estructuras magnéticas algunas de las cuales se muestran en la Figura 1.2.

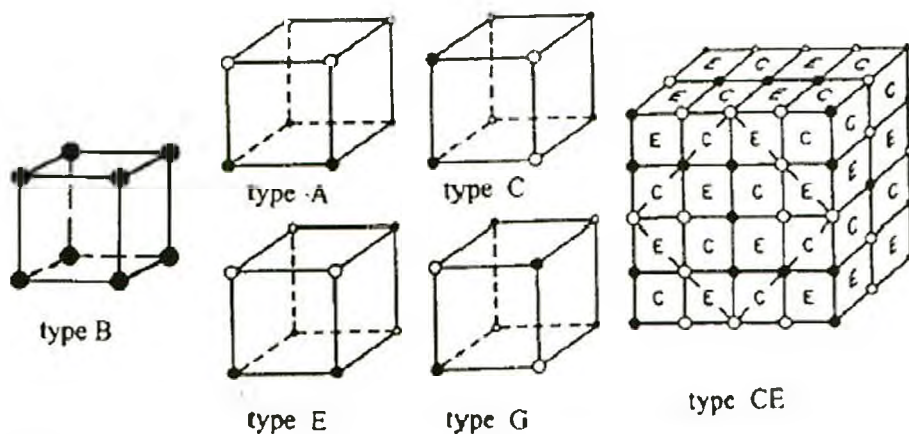


Figura 1.2: Los vértices son los iones de Mn. Los círculos sólidos y abiertos representan distintas subredes magnéticas.

El tipo "B" es la única estructura ferromagnética, mientras que las otras son antiferromagnéticas. Los tipos A, C y G corresponden a dos planos interpenetrados con acoplamiento ferromagnético dentro de cada uno pero antiferromagnético respecto de

los planos vecinos inmediatos; estos planos son del tipo {001}, {110} y {111} respectivamente.

Todas estas estructuras fueron observadas por Wollan y Koehler ³ en un trabajo de difracción de neutrones en función del contenido de Mn⁺⁴ realizado en La_{1-x}Ca_xMnO₃. En ese trabajo mostraron que para x ≈ 0.5 el compuesto se ordena en una estructura compuesta, y corresponde a bloques alternados de tipo C y de tipo E, que se indica en la figura como tipo C-E. Los datos obtenidos revelaron un diagrama de fases magnético muy rico en el cual el antiferromagnetismo puede tomar las distintas formas mostradas, e incluso reportan un estado en que está mezclado con el ferromagnetismo, aunque los autores no discuten sobre este punto³.

Consideremos ahora la perovskita ideal de la figura 1.1. Si queremos que la estructura sea un arreglo cúbico, podremos calcular los radios r_A y r_B ideales. El resultado que se obtiene es r_A = r_O = 0,140 nm (radio del átomo de oxígeno), mientras que r_B = (2^{1/2} - 1)r_O = 0,058 nm.

Goldschmidt definió un factor de tolerancia²² :

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

El factor t' es 1 para iones con tamaño ideal que formen una celda cúbica; las perovskitas suelen tener valores en el rango de 0,89 < t' < 1,02.

Aunque la mayor parte de las manganitas derivan de la estructura de la perovskita ideal de la Figura 1.1 con parámetro de red a = 0,39 nm, pocas tienen esa estructura exacta debido a que los átomos están desplazados respecto de las posiciones ideales cuando t' ≠ 1.

Si t' es cercano a la unidad, la distorsión será preferentemente romboédrica debido a rotaciones del octaedro BO₆ alrededor de la dirección [111]. Si el desajuste es mayor, hay una deformación de la red de octaedros correspondiente a una rotación cooperativa alrededor de la dirección [110], lo que lleva a una estructura ortorrómbica de tipo O como se muestra en la figura 1.3(a) para el compuesto GdFeO₃. En esta estructura el ángulo B - O - B se reduce de 180 a 161° y los parámetros de red son tales que a < c/2^{1/2} < b.

Un tipo diferente de celda ortorrómbica conocida como O', se muestra en la figura 1.3(b) para el caso del LaMnO₃. Corresponde a una variante más distorsionada donde $c/2^{1/2} < a < b$, la razón de esta distorsión es el efecto Jahn - Teller del Mn⁺³ el cual causa una extensión del octaedro en el plano a-b²⁰.

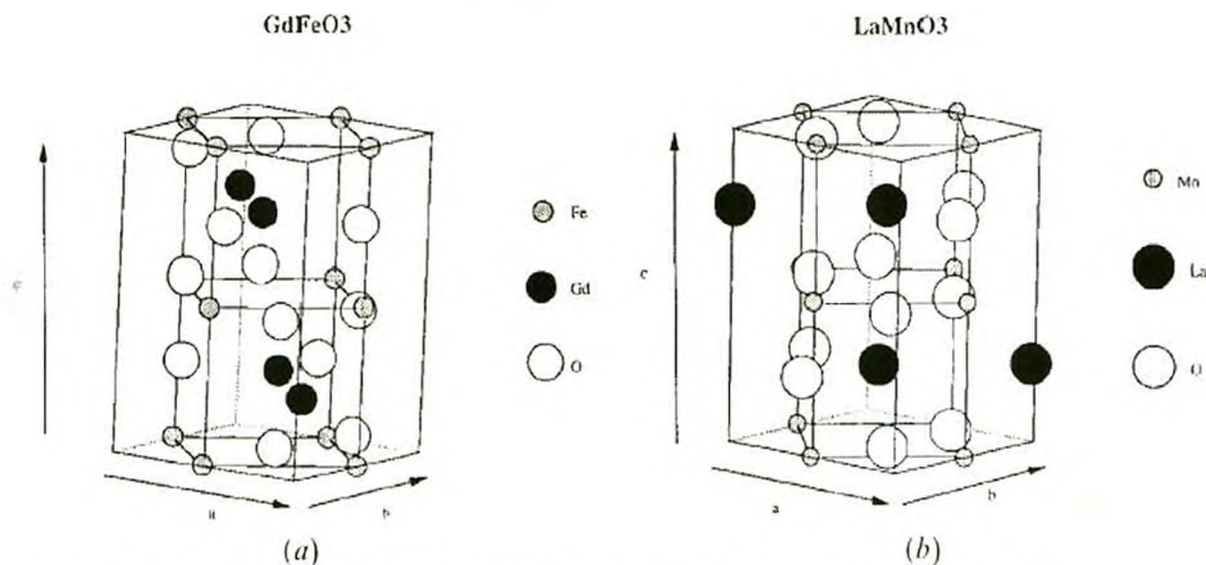


Figura 1.3: (a) GdFeO₃ con estructura ortorrómbica tipo O. (b) LaMnO₃ con estructura tipo O'.

Además de las estructuras O y O' con 4 átomos por celda unidad, hay una gran cantidad de estructuras cúbicas, tetragonales, romboédricas, hexagonales y ortorrómbicas características de las manganitas, todas ellas derivadas de la estructura perovskita mostrada en la Figura 1.1.

Las distintas distorsiones dependen de los tamaños de los cationes del sitio A y del factor de tolerancia. En la Tabla I se presentan los radios de algunos iones involucrados en las estructuras perovskitas.

Ión	Radio Iónico (nm)	Ión	Radio Iónico (nm)
La⁺³	0.136	Mn⁺⁴	0.053
Ca⁺²	0.134	Mn⁺³	0.0645
Pr⁺³	0.129	O⁻²	0.14
Y⁺³	0.119	Ba⁺²	0.161
Sr⁺²	0.144	Nd⁺³	0.127

Tabla I: Radios iónicos para algunos iones característicos en las manganitas.²³

1.1.2-Doble Intercambio - Ferromagnetismo

Muchas de las propiedades físicas de las manganitas surgen de la conexión entre las propiedades eléctricas y magnéticas, las que pueden entenderse a través de un mecanismo de "doble intercambio" (DE) o transporte electrónico indirecto del electrón más débilmente ligado de un manganeso a otro a través de un O.

Este proceso fue formulado por Zener en 1951^{24 25} para explicar el comportamiento de las manganitas. Veamos esto con más detalle: el Mn^{+3} posee un electrón más que el Mn^{+4} . La idea de Zener fue que si este electrón se encuentra en una unión del tipo $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$, el mismo puede acoplarse a los carozos de ambos iones ya que la configuración indicada y la opuesta $Mn^{+4}-O-Mn^{+3}$ serían en este caso degeneradas. Entonces no es posible identificar la valencia del Mn ya que el electrón de conducción está delocalizado y puede dar lugar al transporte eléctrico.

Sabemos que por la regla de Hund el electrón más débilmente ligado del Mn^{+3} tiene su spin orientado paralelo al del carozo. Zener consideró que las reglas de intercambio intratómicas de Hund eran fuertes y que los electrones no cambiaban su orientación de spin al pasar de un ión a otro, por lo tanto sólo podían saltar si el acoplamiento entre los iones era ferromagnético.

Esta teoría fue aplicada a las perovskitas de manganeso para explicar la fuerte correlación existente entre la conductividad y el ferromagnetismo.

Por otro lado, cuando los spines de los átomos de Mn no son paralelos o la unión Mn-O-Mn forma un ángulo menor que 180° , el transporte se torna más difícil. Anderson y Hasegawa²⁶, generalizaron el concepto de DE considerando la interacción de dos spines con direcciones arbitrarias. El cálculo de la integral de transferencia da por resultado:

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

donde t_0 es la integral de transferencia normal y θ es el ángulo entre las dos direcciones de los spines de dos Mn vecinos.

Por lo tanto, a partir de la validez del modelo de doble intercambio en manganitas, en general un estado con cargas deslocalizadas tiene asociada una estructura magnética del tipo FM. Y viceversa, un estado FM suele tener conducción eléctrica del tipo metálica (la resistencia disminuye al disminuir la temperatura).

1.1.3-Efecto Jahn - Teller, modelo iónico

Estudiemos ahora la estructura electrónica de los iones de manganeso en los sitios B de la perovskita, en donde están rodeados de un octaedro de átomos de oxígeno. Las correlaciones interelectrónicas que dan lugar a las reglas de Hund para el ión libre son perturbadas por el campo electrostático cristalino de los átomos de oxígeno.

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 spin alto, el Mn^{2+} tiene una configuración muy estable $3d^5$ y una capa $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{2\uparrow}$ con spin $S = 5/2$ 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 que el “centro de gravedad” de los niveles t_{2g} y e_g no cambia. El Mn^{2+} y el Mn^{4+} no ganan nada en una distorsión de ese tipo ya que tienen capa cerrada y esto implicaría un aumento en la energía, pero 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. Éste es el efecto Jahn - Teller.

En la figura 1.5 se muestra un esquema de niveles para el Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} .

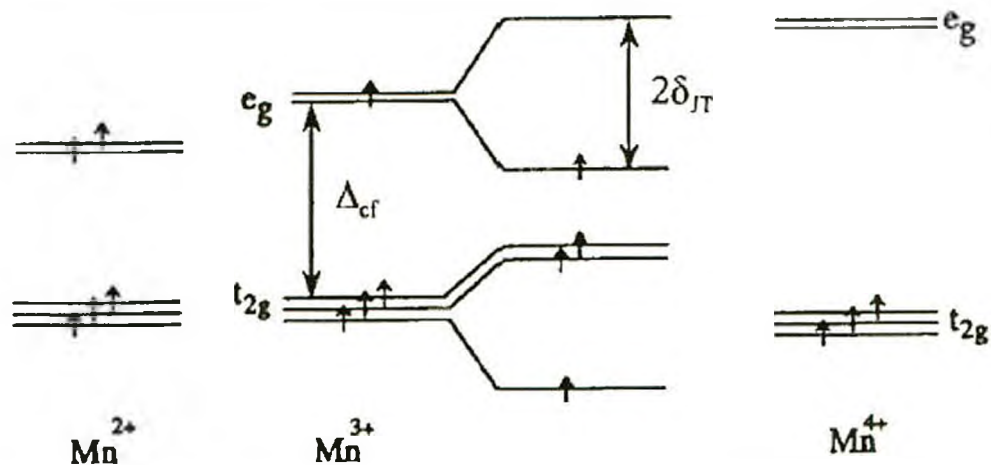


Figura 1.5: Niveles de un electrón para iones de manganeso divalente, trivalente y tetravalente en coordinación octaédrica (Δ_{cf} es consecuencia de esta coordinación). Una distorsión baja la energía del Mn^{3+} en δ_{JT} , pero no cambia a los otros.

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. Por su parte, los orbitales e_g se solapan directamente con los orbitales p del oxígeno y forman una banda.

Las manganitas de dopaje intermedio, como $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, tienen esa banda parcialmente llena. Los electrones de esa banda, conocidos como electrones de Zener, saltan de un manganeso a otro manteniendo su orientación de spin. Son electrones de conducción y mediadores del acoplamiento ferromagnético. En el caso de haber transporte eléctrico, los electrones de conducción llevan consigo la distorsión.

1.1.4-Orden de carga

El orden de carga (CO) es un fenómeno que ocurre en sólidos cuando los electrones se localizan dando lugar a un orden de iones con distinta carga en sitios específicos de la red, lo que hace que el material sea aislante. En las manganitas el CO está dado por la localización de los electrones e_g de los Mn, dando lugar a una red periódica de Mn^{+3} y Mn^{+4} .

En estos materiales, el CO es una consecuencia del fuerte acople que existe entre los electrones de valencia y las vibraciones de la red. Este fenómeno está relacionado con el efecto Jahn - Teller y las tensiones que genera la presencia de diferentes iones en el sitio A de la perovskita. El parámetro que se relaciona con la presencia de diferentes iones en el sitio A es el radio iónico promedio $\langle r_A \rangle$.

Para valores de $\langle r_A \rangle$ grandes domina el comportamiento de tipo FMM, para valores más pequeños el antiferromagnetismo empieza a tener preponderancia a bajas temperaturas, el sistema baja además su energía de configuración al conformarse el estado CO que puede estar acompañado por orden antiferromagnético. Si el valor de $\langle r_A \rangle$ disminuye aún más, el efecto Jahn - Teller domina y el orden de carga puede encontrarse a temperaturas más altas que el antiferromagnetismo.

El Mn^{+3} es un ión tipo Jahn - Teller, las distorsiones asociadas a estos iones desarrollan un orden de largo alcance que da origen al orden orbital. El CO está favoreciendo la ocupación de los orbitales e_g en cada sitio. En la figura 1.6 se muestran esquemas del CO y el orden orbital.

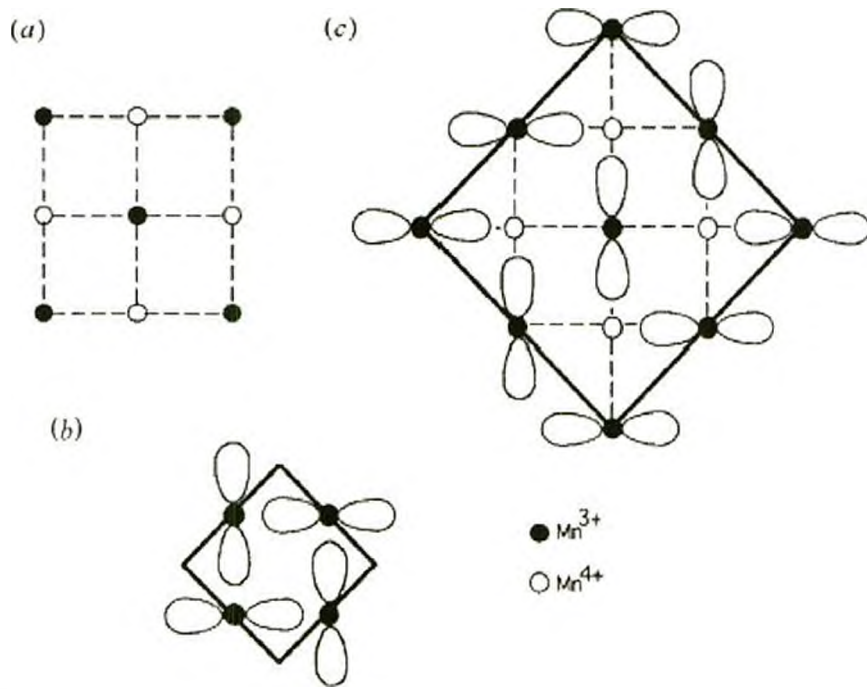


Figura 1.6: (a) Orden de carga de los Mn³⁺ y Mn⁴⁺ en un cristal con $x = 0.5$. (b) Orden orbital de los Mn³⁺ con $x = 0$. (c) Orden de carga y orden orbital combinados con $x = 0.5$.

La aplicación de un campo magnético del orden de los 10 Tesla produce la ruptura del CO convirtiendo al material en FMM, esto da lugar a la CMR. La sensibilidad del CO a la aplicación de un campo magnético depende de $\langle r_A \rangle$, quien a su vez determina el ángulo de la unión Mn - O - Mn y con esto controla la competencia entre estados de carga deslocalizada y localizada.

Siguiendo la analogía de un líquido y un “cristal de cargas”, la transición de orden de carga a ferromagnético es conocida como “fusión” o “meeting”.

1.2-Separación de Fases

En los diagramas de fases de manganitas, aparecen distintas fases en donde es evidente la fuerte relación entre propiedades eléctricas y magnéticas.

A este escenario se agrega un nuevo ingrediente: se observó que el estado de baja temperatura de algunas manganitas cuyo estado fundamental se consideraba homogéneo, está caracterizado por la coexistencia de fases con distinto orden magnético y distinto comportamiento eléctrico.

Este fenómeno, denominado separación de fases (PS), surge de la competencia entre estados fundamentales ferromagnéticos y de orden de carga y ha introducido nuevas variables a tener en cuenta a la hora de describir las propiedades eléctricas y magnéticas de estos materiales.

La PS ha sido observada en manganitas por numerosos autores utilizando las más diversas técnicas experimentales, como por ejemplo transporte eléctrico y magnetización^{7,27,28,29}, resonancia magnética nuclear (RMN)^{30,31,32,33} y difracción de neutrones¹⁴. En estos casos hay evidencia de PS macroscópica en la cual el tamaño de los dominios FMM es de unos cientos de nanómetros. A través de mediciones magnéticas³⁴ y de relajación temporal se determinó que la diferencia de energías entre los estados FM y AF es pequeña, lo que resulta llamativo ya que dichos estados son muy diferentes. Esta semejanza en las energías explicaría la tendencia de estos compuestos a la separación de fases. Aunque la razón de la existencia de tal estado no está debidamente comprendida, las evidencias experimentales mencionadas y estudios teóricos³⁵ concuerdan en que la inclusión de algún grado de desorden es lo que lleva a la frustración de un estado homogéneo de largo alcance.

En algunos sistemas $A_{1-x}A'_xMnO_3$ como el $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, se observa una fase FM para concentraciones de $x < 0.5$ mientras que para $x > 0.5$ el estado fundamental es AF. Esto hace que la concentración $x = 0.5$, frontera entre los dos comportamientos, sea muy estudiada debido a la competencia que presentan estas dos fases. En distintos compuestos de este tipo se encontró PS. En $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ Q. Huang y col¹⁴ encontraron PS para concentraciones de $x = 0.47, 0.5$ y 0.53 . En $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ²⁸ y en $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ³⁶ también se observó este fenómeno.

Al introducir desorden sustituyendo los iones Mn por otros elementos (en el sitio B), también se obtiene separación de fases, como en $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ³⁷ y en $Nd_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ ³⁸.

Al introducir desorden en el sitio A, se modifica $\langle r_A \rangle$ y su varianza σ_A^2 . Este tipo de desorden puede llevar a un estado de separación de fases, pero también puede hacer que el estado sea del tipo Spin Glass aislante (SGI), como sucede en $(La_{1-x}Tb_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Para x variando entre 0.25 y 0.85 Maignan y col.³⁹, muestran que la varianza tiene un rol fundamental en la determinación del tipo de estado del sistema (PS o SG).

Uehara y col.⁷ realizaron un estudio de transporte, magnetización y microscopía electrónica en $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$, encontrando evidencias de la separación de fases.

Dentro de esta problemática, se mostró que la conducción eléctrica puede ser modelable por un “medio efectivo”²⁷ y que al variar la cantidad relativa de las fases, la conducción tiene lugar a través de los caminos percolativos de fase FMM⁷.

Otro aspecto interesante asociado con la problemática de la separación de fases es el de la dinámica de la coexistencia y su relación con las propiedades físicas.

En diversas manganitas se han reportado efectos dependientes del tiempo que pueden explicarse fenomenológicamente en el marco de la PS. El estado fundamental de las manganitas está dado por la coexistencia de dos fases, una ferromagnética y otra antiferromagnética cuyas energías son similares, y pequeñas variaciones o perturbaciones locales pueden determinar el estado de cierta región del material. Entonces, a cada temperatura es posible que partes del material queden en un estado metaestable y relajen lentamente hacia el de menor energía. Si la fase antiferromagnética tiene una energía levemente menor que la ferromagnética, la aplicación de un campo magnético puede contribuir estabilizando a esta última y luego, al ser apagado, el material tenderá al estado de menor energía para esa configuración o sea el antiferromagnético.

1.2.1. Magnetorresistencia en sistemas homogéneos

Cuanto se aplica un campo magnético sobre algún compuesto, éste puede cambiar su resistencia. La magnetorresistencia de un material se define como:

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

donde $R(H=0)$ y $R(H)$ son la resistencia sin y con campo magnético aplicado respectivamente.

Veamos cuales son los posibles resultados de MR en manganitas de distintas características, teniendo en cuenta que los fenómenos que pueden estar participando son el doble intercambio, el orden de carga y la separación de fases.

En un monocristal ferromagnético homogéneo (sin separación de fases) los efectos de la aplicación de un campo magnético son fundamentalmente dos: a) cerca de la temperatura crítica, reducir las fluctuaciones térmicas de los spines, b) por debajo de dicha temperatura, orientar paralelos al campo a los diferentes dominios ferromagnéticos.

La probabilidad de salto de un electrón entre dos iones de manganeso en una muestra de este tipo es proporcional al coseno del ángulo relativo que formen los spines de dichos iones²⁶. Cerca de T_C , las fluctuaciones térmicas de esos spines 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 MR distinta de cero cerca de T_C .

Muy por debajo de T_C 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 ferromagnéticos⁴⁰ la magnetoresistencia será chica en ese régimen de temperaturas. (Figura 1.7 - recuadro).

En cambio, 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 tanto cerca de T_C como a baja temperatura.

Estos efectos fueron observados por A. Gupta y col.⁴¹, en películas delgadas “monocristalinas” y policristalinas de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ que son FM homogéneas (Figura 1.7). H. Hwang y col.⁴⁰ hicieron una comparación entre monocristales y policristales en donde se resalta el papel de los bordes de grano en la MR. Es de hacer notar que tanto los resultados experimentales como estimaciones teóricas⁴² dan un valor de la MR “intergranular” a baja temperatura para campos bajos de alrededor del 25%.

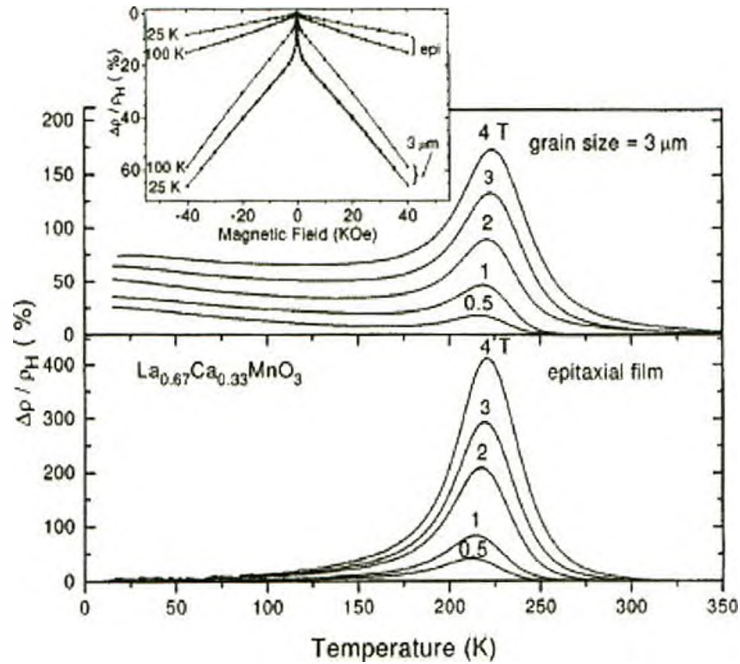


Figura 1.7: MR en función de la temperatura para muestras policristalinas y films epitaxiales de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Los datos corresponden a campos magnéticos de 0.5, 1, 2, 3 y 4 Tesla. En el inset puede verse la MR en función de H para 25 K y 100 K para ambas muestras, es notorio que en el caso del film epitaxial a baja temperatura MR es pequeña (Ref. 41).

Por otro lado, la muestra puede estar caracterizada por un arreglo regular de átomos de Mn^{+3} y Mn^{+4} (orden de carga). El mismo puede estar o no acompañado del orden antiferromagnético. Para $x > 0.5$, por ejemplo, el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ tiene una transición PI - CO por debajo de 230 K y luego se ordena antiferromagnéticamente por debajo de 150 K. Este último estado puede ser transformado en FMM por un campo magnético intenso (del orden de los 10 T) dando lugar a la CMR ^{43 44 45}.

1.2.2. Magnetorresistencia en sistemas con separación de fases

Si en lugar de tener una muestra homogénea se tiene una muestra con separación de fases (es decir, en donde coexisten regiones FM y AF), el efecto de la aplicación del campo magnético puede ser otro. F. Parisi y col. ^{Error! Marcador no definido.} muestran que la aplicación de un campo magnético débil ($H < 1$ T) puede inducir un aumento de la fracción de fase ferromagnética en la muestra. La magnetorresistencia, en este caso, es debido al crecimiento de la cantidad de fase ferromagnética (además de la debida a la orientación de los dominios y a la supresión de fluctuaciones). Este fenómeno, conocido como Field Induced Fraction Enlargement (FIFE) da lugar a valores extremadamente altos de MR aún usando campos magnéticos poco intensos. Existe

evidencia tanto teórica⁴⁶ como experimental^{47 11} que señala la relación entre el cambio de proporción de las fases que coexisten y la magnetorresistencia colosal. El estudio los efectos relacionados con el cambio de proporción entre las diferentes fases que coexisten será el tema sobre el que tratará el Capítulo 2.

1.3-Un sistema prototípico: $\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$.

La problemática de las manganitas con separación de fases ofrece una amplia gama de interrogantes para ser estudiados, muchos de ellos relacionados con aspectos fenomenológicos respecto de la respuesta de estos sistemas frente a la aplicación de campos magnéticos y la posibilidad de la existencia de metaestabilidades en el régimen de separación de fases. Entre los compuestos que presentan separación de fases, la familia de $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ es una de las más estudiadas.

En este capítulo se analizarán dos compuestos: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ que son los que dan origen a esta familia, sobre la cual se realizó el presente trabajo

1.3.1- $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

El compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ es analizado desde los comienzos del estudio de las manganitas¹³ en la década del '50. Más recientemente se llevó a cabo un estudio como función del dopaje y de la temperatura utilizando gran variedad de técnicas experimentales. Se observó, en particular, que $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ tiene un importante efecto de MR. Por ejemplo, en la figura 1.8 se pueden ver resultados para una muestra cerámica con la concentración $x=0.25$ ⁴⁸. En el panel superior se observa la magnetización para diferentes campos magnéticos, en el panel intermedio la resistividad en función de la temperatura y en el panel inferior la MR para distintos campos.

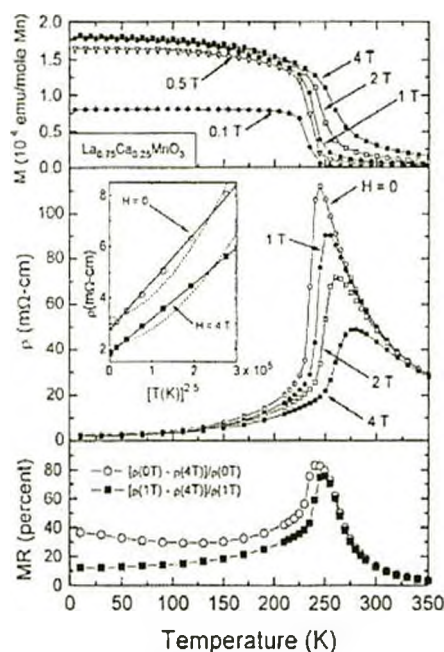


Figura 1.8: curvas de magnetización, resistividad y magnetoresistencia para $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x=0.25$ (datos obtenidos de Ref.48)

Para altas temperatura, los bajos valores de magnetización indican la presencia de una fase paramagnética. Alrededor de $T_C \approx 220 K$, esta fase tiene una transición ferromagnética, la magnetización aumenta abruptamente para luego permanecer aproximadamente constante al seguir disminuyendo la temperatura. En la resistividad, la transición se manifiesta como un fuerte descenso al enfriar por debajo de T_C debido a que el FM favorece la conducción por el doble intercambio.

Al realizar las mediciones con un campo magnético aplicado, se observa un aumento de la T_C según se aplica un campo más alto. Esto se debe a que el campo magnético favorece el ordenamiento ferromagnético, por lo que la energía térmica necesaria para desordenar los spines (es decir, mantener el estado paramagnético) es mayor.

En la magnetoresistencia se observa un pico alrededor de la temperatura crítica y valores del orden del 30% para bajas temperaturas debido a la supresión de la resistencia intergranular.

El diagrama de fases completo de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ⁴⁹ puede verse en la Figura 1.9.

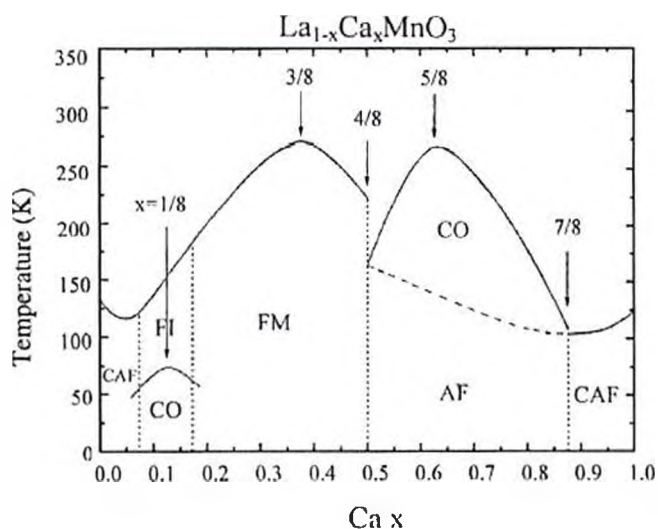


Figura 1.9: Diagrama de fases de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (Ref. 49)

Es interesante destacar que, a diferencia de lo que sucede en el modelo de doble intercambio, la fase FM aparece únicamente en una región del diagrama ($x < 0.5$), lo que indica que el modelo de DE no es suficiente para describir el comportamiento global de este compuesto. También se observa la presencia de un orden de carga robusto para concentraciones entre 0.5 y 0.87. El estado CO para $x=0.5$ fue descrito por Wollan and Kohler³ como una estructura AF del tipo CE (aislante). Ramirez y col.⁵⁰ realizó

estudios en el régimen CO, explicándolo a partir del acoplamiento fuerte electrón-fonón. El estado “canteado” para x cercanos a 1, puede ser un estado de mezcla de fases, con coexistencia de características de FM-AF, de acuerdo a resultados teóricos. La región de baja concentración de huecos es un poco más inusual, y parece tener una fase de orden de carga junto con una ferromagnética aislante. Por debajo de $x=0.10$, no se aprecian efectos importantes de MR para campos de hasta 12T. Asimismo, para $x=0.65$ (dentro de la región AF), un campo de 12T no logra convertir el estado aislante en metálico. Entonces, para buscar una MR es necesario estar dentro del régimen FM metálico.

En el diagrama de fases se observan comportamientos bien definidos para concentraciones de portadores de forma $x=N/8$ (con $N=1, 3, 4, 5$ y 7). La temperatura de Curie se maximiza para $x=3/8$, cosa que también sucede en el caso del compuesto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, lo que sugiere que ésta es una característica universal. Aquí también se ve la necesidad de mejorar el modelo de doble intercambio, para el cual la temperatura de Curie se maximiza para densidades de $x=0.5$.

La temperatura de orden de carga T_{CO} tiene un pico en $x=5/8$, mientras que en $x=4/8=1/2$ hay un abrupto cambio del estado ferromagnético al antiferromagnético. También se observa una importante asimetría entre electrones y huecos, lo que marca aún más la imposibilidad de una descripción únicamente basada en el doble intercambio. Cuando $x=1/8$, el estado de orden de carga de baja densidad tiene un máximo, mientras que, en el otro extremo, con $x=7/8$, el orden de carga desaparece en una mezcla de estados FM y AF. Finalmente, para $x=0$, el estado fundamental es antiferromagnético de tipo A con planos de acoplamiento ferromagnético y ordenamiento antiferromagnético entre distintos planos. En $x=1$, en cambio, el estado fundamental es un estado antiferromagnético tipo G (antiferromagnético en todas las direcciones).

1.3.2-Pr_{1-x}Ca_xMnO₃

Su diagrama de fases (Figura 1.10) difiere mucho del de un sistema descrito completamente por el mecanismo de doble intercambio. En primer lugar, no se encuentra a campo magnético cero y presión ambiente una fase ferromagnética metálica. Sí aparece una fase ferromagnética aislante (FI), (para concentraciones entre $x=0.15$ y $x=0.30$), que aún no ha sido muy estudiada, pero en trabajos teóricos se propone que presenta orden de carga. Para $x>0.3$ se presenta una fase COI para

temperaturas intermedias. Por debajo de 150 K se presenta una fase AFI que es la fase de baja temperatura para $x > 0.4$. Para concentraciones entre 0.3 y 0.4, el estado de baja temperatura es cantado antiferromagnético.

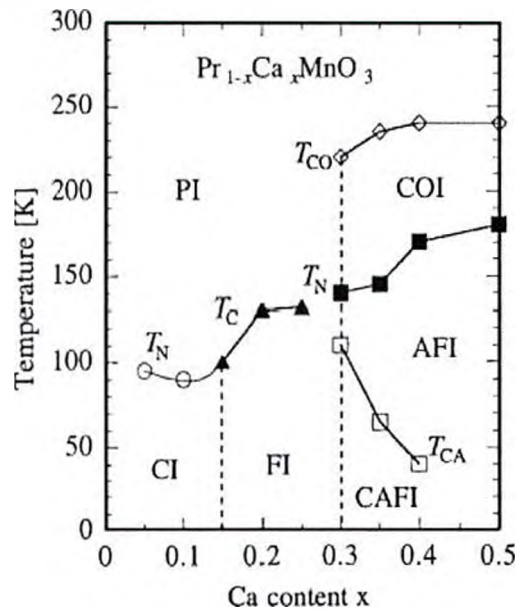


Figura 1.10: diagrama de fases para $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, (obtenido de ref.51)

1.3.3-(La_{1-y}Pr_y)_x-Ca_{1-x}MnO₃

Los comportamientos que presentan los dos compuestos descritos en las Figuras 1.9 y 1.10 son muy distintos. Sin embargo lo único que los diferencia es que se sustituyó La por Pr. Analicemos, entonces, en que difieren estos elementos, para así entender por qué razón los diagramas de fase son tan distintos. Ambos elementos intervienen con la misma valencia, por lo que, para una concentración dada, ambos sistemas tienen la misma densidad de portadores de carga. Sin embargo, para densidades iguales, las fases que se encuentran son, en general distintas. El otro factor que interviene es el radio medio del sitio A. Una variación de este radio hace que la estructura cristalina cambie. En particular, cambia el ángulo Mn-O-Mn, que en el marco del doble intercambio, está asociado con la conductividad. El radio iónico del Pr^{+3} es menor que el del Ca^{+2} , mientras que el del La^{+3} es mayor que el del Ca^{+2} . Así, mientras que en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, al aumentar la concentración de Ca disminuye el radio medio, en $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pasa lo contrario.

Para analizar exclusivamente los efectos de la variación del radio iónico, se puede realizar una mezcla de ambos compuestos, es decir, trabajar con el sistema

$(La_{1-y}Pr_y)_{1-x}Ca_xMnO_3$. Variando x se logra cambiar la densidad de portadores, mientras que variando “ y ” se puede controlar el radio medio del sitio A.

Viendo los diagramas de fase de PCMO y LCMO puede observarse que existe una región de concentraciones (entre $x=0.3$ y $x=0.5$) en la cual los dos sistemas presentan fases bien distintas. Mientras que LCMO es ferromagnético metálico, PCMO presenta estados de orden de carga, antiferromagnético aislante y cantedos. Además, la temperatura del estado ordenado resulta máxima (T_C (LCMO) $\approx 230K$ y T_{CO} (LPCMO) $\approx 240K$) en este rango de concentraciones. Es claro que el radio medio va a determinar en gran medida el tipo de estado fundamental (acoplamiento ferromagnético o antiferromagnético entre iones Mn^{+4} y Mn^{+3}). Estas diferencias sugieren una estrategia para estudiar la competencia entre los estados fundamentales FM y CO. Realizando sustituciones parciales de Pr y La se variará continuamente el r_A desde 0.13525 nm ($y=0$) hasta 0.13088 nm ($y=0.625$).

Para analizar esto, en este trabajo se utilizó a la familia obtenida para $x=3/8$, donde la T_C es máxima en LCMO. El sistema que se obtiene $(La_{1-y}Pr_y)_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$, va a presentar un estado ferromagnético en el extremo del LCMO (Figura 1.9), mientras que presentará orden de carga y antiferromagnético para el extremo de PCMO (Figura 1.10). Lo que suceda en el medio va a ser el resultado únicamente de cambiar el radio medio del sitio A.

Este tipo de análisis fue realizado con anterioridad en otros compuestos, como en $(Tb_xLa_{1-x})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ ⁵² donde se encontró un comportamiento del tipo spin glass.

Uehara y col.⁷ realizaron un estudio de transporte, magnetización y microscopía electrónica en compuestos de la familia $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$, obteniendo mediante campo oscuro, fotografías en las cuales se distinguen claramente regiones de orden de carga (aislante) y regiones de desorden de cargas (FM metálicas). En la Figura 1.11 se muestran estas fotografías, en donde las regiones claras corresponden al orden de carga mientras que las oscuras corresponden al desorden de cargas.

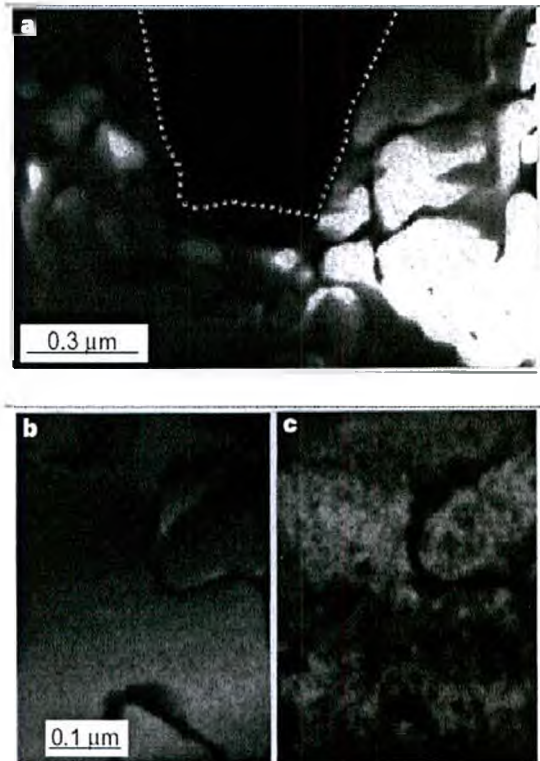


Figura 1.11: imágenes por campo oscuro para $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. En a se muestra la coexistencia de dominios de orden de carga (aislante) y desorden de carga (FM metálico a una temperatura de 20 K para una muestra con $y = 0.375$. Los paneles b y c corresponden a 17 K y 120 K respectivamente para una muestra con $y = 0.4$ (Ref. 7)

Otro indicio de la separación de fases es la existencia de un comportamiento metálico de la resistividad a baja temperatura, pero con valores absolutos varios órdenes superiores a los de un metal homogéneo. En este trabajo se observa (para concentraciones de Pr entre 0.3 y 0.4) que aumentando la cantidad de Pr se logra hacer crecer la fracción de fase CO. La interpretación de estos datos fue que la conducción tiene lugar a través de caminos percolativos de fase metálica, lo cual explica el comportamiento metálico. Comparando los resultados con una teoría de percolación, se determina que la conducción a través de caminos percolativos sucede en concentraciones de Pr entre 0.4 y 0.275 (Figura 1.12).

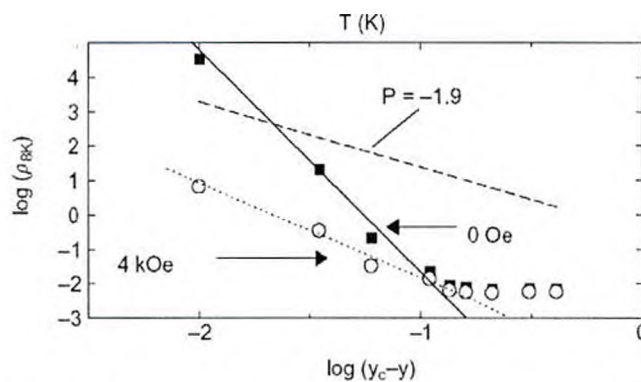


Figura 1.12: $\log(\rho)$ vs. $\log(y_C - y)$ para $y_C = 0.41$. Los cuadrados son la

resistividad a campo cero y los círculos son la resistividad con 4 kOe. La línea punteada indica el resultado predicho por la teoría de percolación(Ref. 7).

En este rango de concentraciones se ve que el comportamiento de $\log(\rho)$ (a $T = 8$ K) es lineal en $\log(y_c - y)$, para $y_c = 0.41$, como lo predice la teoría de percolación. Para concentraciones menores a $y = 0.3$, la resistividad no muestra cambios, lo que indica que para esas concentraciones la conducción no se da por caminos percolativos. La diferencia de los valores de resistividad (en el rango percolativo) obtenidos al aplicar un campo magnético débiles (insuficientes para romper el CO) son explicados, en este trabajo, por la orientación de los diferentes dominios ferromagnéticos, lo que favorece la conducción (Figura 1.13).

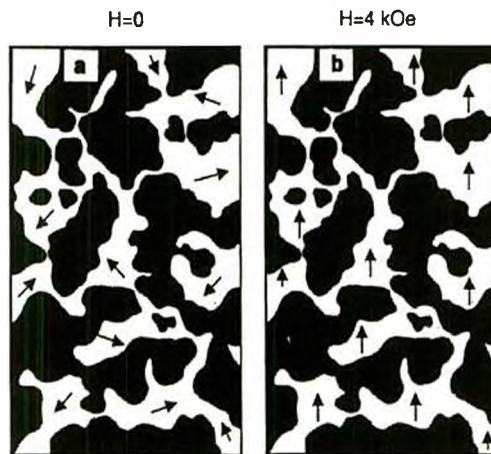


Figura 1.13: Esquema de la coexistencia de los dominios CO (zonas oscuras) y FMM (zonas claras). En la ref. aclaran que el tamaño típico de los dominios es $\approx 0.5 \mu\text{m}$. (a) Para campo nulo, las magnetizaciones de los dominios FMM están orientadas al azar, (b) pero un campo de 0.4 Tesla puede alinearlos (Ref.7).

En la figura se muestra un esquema de lo que pudieron ver utilizando microscopía electrónica de transmisión. También en este trabajo, a partir del análisis de las curvas de magnetización y resistividad, presentan el diagrama de fases magnético del sistema (Figura 1.14).

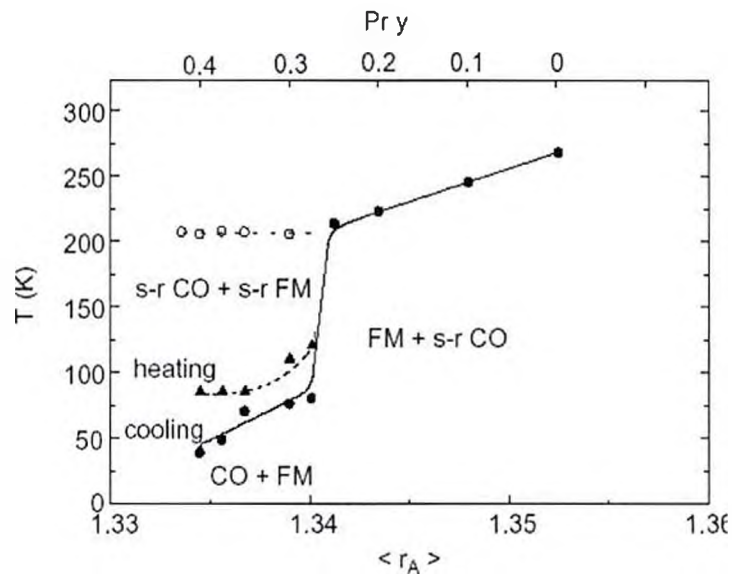


Figura 1.14: diagrama de fases de $(La_{1-y}Pr_y)_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$ en función de la concentración de Pr (y) y el radio iónico medio del átomo del sitio A (Ref. 7).

Kim y col.²⁷ presentaron otro trabajo sobre el mismo compuesto en el que ajustan las curvas de conductividad térmica y conductividad eléctrica mediante la teoría de medio efectivo (TME)⁵³ para una mezcla binaria metal - aislante. En este trabajo, los autores usan un modelo de transporte a través de la fase FMM percolativa, para dar cuenta del comportamiento observado.

Más recientemente, Wu y col.⁵⁴ realizaron un trabajo sobre $La_{3/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$ ($y=0.4$) en el cual estudiaron el momento magnético local de una muestra con microscopía de fuerza magnética, pudiendo observar cómo crece la fase FM mientras se aplica un campo magnético externo.

En la Figura 1.15 se muestran las imágenes obtenidas en dicho experimento (el área de cada imagen es de $7 \times 7 \mu m^2$). Las regiones más oscuras indican que hay un ordenamiento FM mientras que las claras corresponden a la fase CO. Se puede apreciar cómo la muestra comienza siendo mayormente CO y cómo, a medida que el campo aumenta, las zonas CO dejan paso a la fase FM.

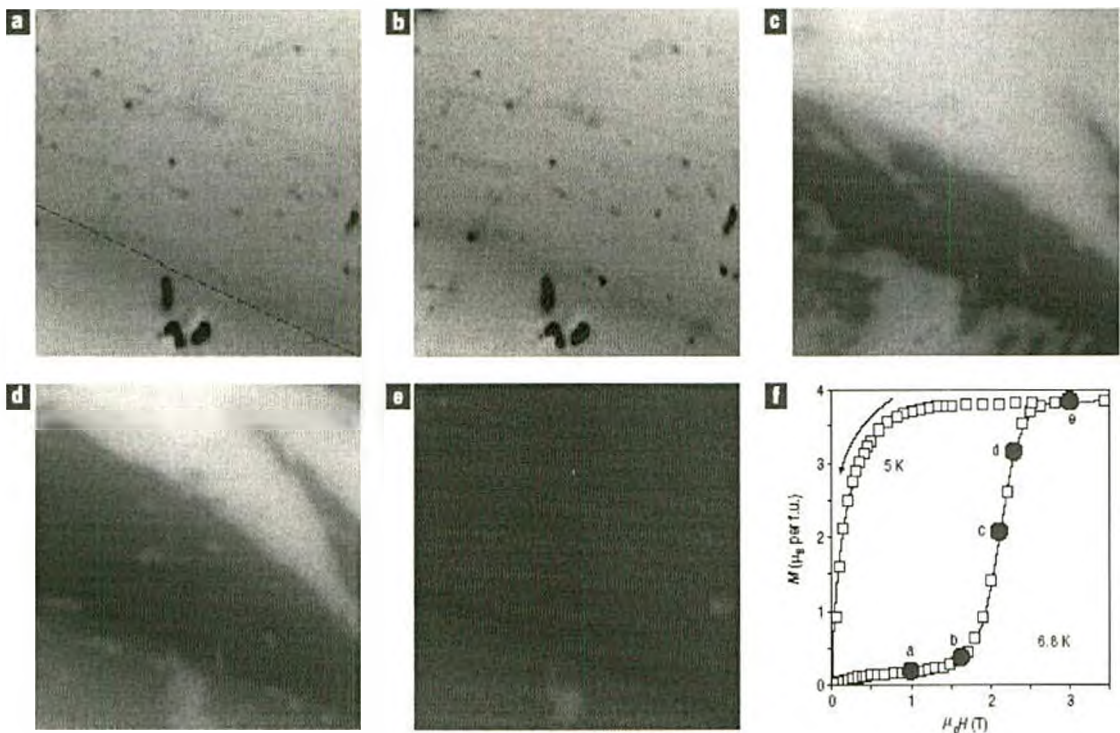


Figura 1.15: imágenes de microscopía de fuerza magnética para una muestra de

$\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y = 0.4$ a una temperatura de 6.8 K. El área de cada imagen es de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$. Las zonas claras corresponden a la fase CO y las oscuras a la fase FM. También se muestra una curva de magnetización en función del campo aplicado para la misma muestra a una temperatura de 5 K (medida con un magnetómetro SQUID). (extraído de Ref. 54).

1.4. Detalles Experimentales.

1.4.1. Síntesis de muestras

En este trabajo se mostrarán resultados obtenidos al medir muestras policristalinas de manganitas. Dichas muestras fueron obtenidas utilizando el método conocido como Liquid Mix. Como reactivos se utilizaron sales solubles u óxidos. Las sales deben ser de metales que sean solubles, para que la muestra no quede contaminada. En este caso se utilizaron nitratos de calcio, praseodimio, neodimio y manganeso, y óxido de lantano. Este último no es soluble en agua (con ph neutro) por lo que se lo disuelve en un medio ácido nítrico. Se disuelven las sales en un medio acuoso conteniendo ácido cítrico a temperatura cercana a 100 °C. De esta manera, se obtiene un medio en el cual los cationes metálicos tienden a coordinarse con los grupos aniónicos del ácido cítrico. Al evaporarse el agua, va a producirse una cristalización fraccionada, por lo que aparecerían segregaciones y no se obtendría la homogeneidad. Para evitar esto es necesaria la polimerización de los citratos mediante el agregado de un polialcohol (etilenglicol). De esta manera, los grupos ácidos del ácido cítrico que permanecen sin disociar, reaccionan con los grupos alcohol del etilenglicol, generando cadenas ramificadas que tienen las características de un gel, en el cual los cationes quedan atrapados al azar.

El gel resultante fue calentado a 100 °C durante 50 horas, para eliminar el agua. Se obtiene un amorfo, de aspecto similar al de una esponja, conteniendo, no sólo los elementos desecados, sino también las componentes de orgánico ($CO_2 + H_2O$). Éstas son eliminadas en un segundo tratamiento térmico, a una temperatura de 500 °C durante 5 horas hecho sobre el polvo proveniente de moler la “esponja”. Para mejorar la cristalinidad de la muestra, se la somete a un tercer tratamiento térmico, esta vez a 1400°C durante 16 horas.

Para asegurarse que el producto final es el deseado se realizaron mediciones de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina.

Para realizar las mediciones de transporte eléctrico y magnetización se necesita que el material esté formando micropastillas (de 1 mm. por 2 mm. por 5 mm.). Las micropastillas se obtienen comprimiendo una cantidad de polvo dentro de un micropastillero. Si bien no se realizó la compresión controlando la presión que se ejercía, la cantidad de polvo utilizada fue siempre la misma (50 mg.). Para que la pastilla no se destruya mientras se manipula, es necesario realizar un sinterizado; esto

es, calentar la muestra para que los granos que la forman se unan entre si, formando granos más grandes. Este proceso se llevó a cabo en un horno a 1400 °C de temperatura durante 2 horas. El proceso de síntesis de las muestras fue realizado por la Lic. Gabriela Leyva en el Unidad de Actividad Física del Tandar.

1.4.2. Mediciones de magnetización

Las mediciones de magnetización fueron realizadas en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Algunas de las mediciones fueron realizadas por el Dr. Luis Ghivelder y otras fueron realizadas por mi, bajo su supervisión durante mis estadias en Rio de Janeiro.

Para estas mediciones se utilizó un magnetómetro de extracción comercial marca Quantum Design (QD-PPMS) equipado con un imán superconductor capaz de generar campos de hasta 10 T.

1.4.3. Mediciones de transporte eléctrico.

Los resultados de resistencia en función de la temperatura y del campo magnético fueron obtenidos utilizando el método tradicional de cuatro terminales. Sobre la muestra se pegaron contactos de cobre utilizando pintura de plata para favorecer el contacto eléctrico. A través de estos contactos se aplicó la corriente de medición y se midió la diferencia de potencial utilizando equipos comerciales conectados a una PC a través de una interfase IEEE. Los programas que se utilizaron para automatizar las mediciones fueron realizados por mi utilizando el lenguaje Visual Basic. Para las mediciones en función de la temperatura se utilizó un criogenerador de ciclo cerrado de He, lo que permitió llegar hasta temperaturas cercanas a los 20 K. El campo magnético se aplicó utilizando un electroimán por el cual se hizo circular una corriente, obteniendo campos magnéticos menores a 1 T.

También se realizaron mediciones de transporte utilizando un equipo comercial QD-PPMS en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Federal de Rio de Janeiro por colaboración con el Dr. Luis Ghivelder. En este equipo fue posible medir utilizando campos magnéticos de hasta 9 T.

1.4.4. Aplicación de pulsos de tensión

En el Capítulo 5 se discutirá el efecto de cambios de resistencia producidos por la aplicación de pulsos de tensión. Para la aplicación de estos pulsos se utilizó una fuente de tensión Kethley 2400. Esta fuente puede aplicar pulsos cuya duración no puede ser menor que 2 ms, por lo que el límite para la duración de los pulsos aplicados fue ese. Al analizar los pulsos con un osciloscopio se observa que la duración nominal coincide con la real. Para preservar los contactos al aplicar los pulsos, se limitó la corriente al aplicar los pulsos en 400 mA a través de un control interno de la fuente.

Para medir la tensión entre los diferentes contactos se utilizó un scanner HP 3970. Todos los equipos se encontraban conectados a una PC a través de una interfase IEEE y eran controlados por un programa realizado por mi en Visual Basic.

1.5.Referencias

- ¹ G. Jonker, J. Van Santen, *Physica*, 16, 337 (1950).
- ² C. Zener, *Phys. Rev.*, 81, 440 (1951) y *Phys. Rev.*, 82, 403 (1951).
- ³ E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).
- ⁴ S. Jin y col., *Science* 264, 413 (1994).
- ⁵ R. von Helmolt y col., *Phys. Rev. Lett.* 71, 2331 (1993).
- ⁶ E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.* 344 (1–3) (2001)
- ⁷ M. Uehara y col., *Nature* 399, 560 (1999).
- ⁸ Ch. Renner y col., *Nature* 416, 518 (2002)
- ⁹ A. Moreo y col., *Science* 283, 2034 (1999).
- ¹⁰ S. Yunoki, *Phys. Rev. Lett.* 80, 845 (1998).
- ¹¹ F. Parisi, et al., *Phys. Rev. B* 63 144419 (2001)
- ¹² J. Sacanell, et al., *Phys. B* 320, 90 (2002)
- ¹³ S. Mori y col., *Phys. Rev. Lett.* 81, 3972 (1998).
- ¹⁴ Q. Huang y col., *Phys. Rev. B* 61, 8895 (2000).
- ¹⁵ C. Ritter y col., *Phys. Rev. B* 61, R9229 (2000).
- ¹⁶ P. Levy y col., *Phys. Rev. B* 62, 6437 (2000).
- ¹⁷ V. Podzorov y col., *Phys. Rev. B* 64, 140406(R) (2001)
- ¹⁸ S. Q. Liu y col. *Appl. Phys. Lett.* 76, 2749 (2000).
- ¹⁹ W. R. Hiatt and T. W. Hickmott., *Appl. Phys. Lett.* 6, 106 (1965); T. W. Hickmott, *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 828 (1969); K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* 36, 184 (1965); F. Argall, *Solid-State Electron.* 11, 535 (1968); J. F. Gibbons and W. E. Beadle, *Solid-State Electron.* 7, 785 (1964); J. C. Bruyere and B. K. Chakraverty, *Appl. Phys. Lett.* 16, 40 (1970).
- ²⁰ Coey, M. Viret, S. Von Molnar, *Advances in Physics* 48 p. 167 (1999)
- ²¹ Moussa F y co., *Phys. Rev. B* 54 15149 (1996)
- ²² Goldschmidt, 1958, *Geochemistry* (Oxford University Press.)
- ²³ Shannon y col., *Acta Crystallogr. A*, 32, 785 (1976)
- ²⁴ Zener, *Phys. Rev.*, 81, 440 (1951)
- ²⁵ Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403 (1951)
- ²⁶ Anderson, Hasegawa, *Phys. Rev.*, 100, 675 (1955)
- ²⁷ Kim y col., *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2961 (2000)
- ²⁸ Patil y col., *Phys. Rev. B*, 62, 9548, (2000)
- ²⁹ Voloshin y col., *JETP Lett.*, 71, 106-110 (2000)
- ³⁰ Damay y col., *J. Appl. Phys.* 82
- ³¹ Allodi y col., *Phys. Rev. Lett.* 81, 4736 (1998)
- ³² Papavassiliou y col., *Phys. Rev. B* 55, 15000 (1997)
- ³³ Dho, I. Kim, S. Lee, *Phys. Rev. B*, 60, 14545 (1999)
- ³⁴ Roy y col., *Phys. Rev. B* 58, 5185 (1998)
- ³⁵ Moreo y col., *Phys. Rev. Lett.* 84, 5568 (2000)
- ³⁶ Fukumoto y col., *Phys. Rev. B* 60, 12963 (1999)
- ³⁷ Mahendiran y col., *Solid State Comm.* 114, 429 (2000)
- ³⁸ Kimura y col., *Phys. Rev. Lett* 83, 3940 (1999)
- ³⁹ Maignan y col., *Phys. Rev. B* 58, 4184 (1998)
- ⁴⁰ Hwang y col., *Phys. Rev. Lett.*, 77, 2041 (1996)
- ⁴¹ Gupta y col., *Phys. Rev. B*, 54, R15629 (1996)
- ⁴² Lee y col., *Phys. Rev. Lett.* 82, 4508 (1999)
- ⁴³ Gong y col., *J. Appl. Phys.* 79, 4538 (1996)
- ⁴⁴ Xiao y col., *J. Appl. Phys.* 81, 5324 (1997)
- ⁴⁵ Rao y col., *J. Phys.: Condens. Matter* 12, R83 (2000)
- ⁴⁶ A. Moreo y col, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5568 (2000); G. Varelogiannis, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4172 (2000).
- ⁴⁷ R.S. Freitas y col., *Phys. Rev. B* 65, 104403 (2001).
- ⁴⁸ Schifer y col., *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336 (1995)
- ⁴⁹ Cheong y Hwang. *Contribución para Y. Tokura, Colossal Magnetoresistance Oxides, Monographs in condensed matter Science.* Gordon & Breach, London.
- ⁵⁰ Ramirez y col, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336 (1995)
- ⁵¹ Tomioka, Y., Tokura, Y., "Metal-insulator phenomena relevant to charge/orbital-ordering in perovskite-type manganese oxides", (1999).

-
- ⁵² De Teresa y col., Phys. Rev. Lett. 76, 3392 (1996)
⁵³ McLachlan, J. Phys. C: Solid State Phys. 20,865 (1987)
⁵⁴ Weida Wu y col, Nature Mat. 5, 881-886 (2006)

2-Separación de fases en el sistema $\text{La}_{3/8-v}\text{Pr}_v\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$

2.1-Introducción

Comencemos analizando los diagramas de fase de dos sistemas prototípicos como son $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (PCMO). En la figura 2.1 se muestran dichos diagramas para muestras policristalinas de ambos sistemas. En ambos sistemas, al reemplazar el Ca por La o Pr, también se cambia la proporción de Mn^{3+} y Mn^{4+} . Es decir que x indica, además de la proporción de Ca, la proporción de Mn^{4+} del sistema.

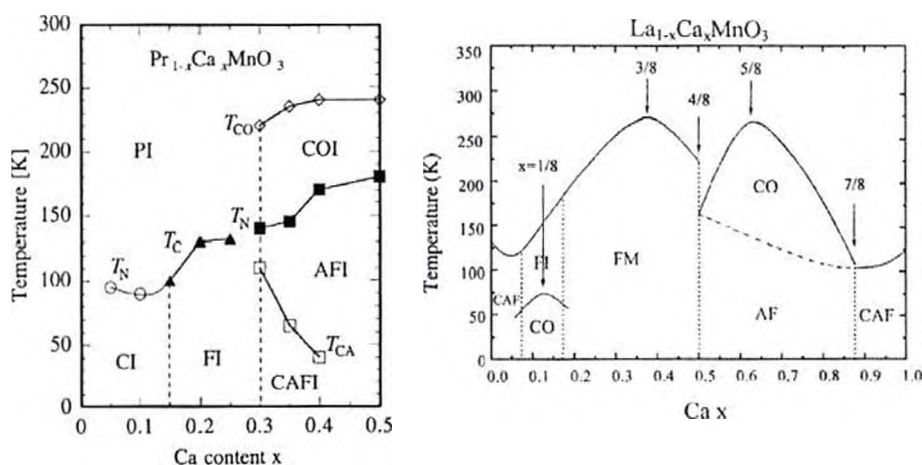


Figura 2.1: diagrama de fases para muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ¹ y $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ²

Para el caso de LCMO se observa que el estado de alta temperatura del sistema es paramagnético aislante (PI). Para concentraciones de Ca entre 0.5 y 0.9 al bajar la temperatura, se pasa de la fase PI a una de orden de carga (CO) con un ordenamiento antiferromagnético (AF) a más baja temperatura. Cuando la concentración es 5/8 el ordenamiento CO se da para una temperatura de 250 K mientras que para 0.5 y 0.9 dicho ordenamiento se produce para temperaturas notablemente inferiores (150 K y 100 K respectivamente). Para concentraciones superiores a 0.9 e inferiores a 0.1, la fase PI se ordena en un estado antiferromagnético cantedo (CAF). Para concentraciones entre 0.2 y 0.5, el estado PI de alta temperatura se ordena ferromagnético metálico (FMM) para temperaturas que van desde los 180 K para 0.2 hasta los 250 K para 3/8. Finalmente, para concentraciones entre 0.1 y 0.2, el estado de alta temperatura se hace ferromagnético aislante a temperaturas alrededor de 150 K y a más baja temperatura se observa un estado CO.

En el caso de PCMO sólo es posible obtener al compuesto estable para concentraciones de Ca inferiores a 0.5. Para alta temperatura el estado del sistema es PI. Para concentraciones de Ca bajas (menores que 0.15) el sistema se ordena CAF, con una temperatura de ordenamiento de alrededor de 100 K. Para concentraciones entre 0.15 y 0.3, el sistema se ordena ferromagnético aislante a temperaturas del orden de los 150 K y para concentraciones entre 0.3 y 0.5 se observa un estado de orden de carga por debajo de 250 K, un ordenamiento antiferromagnético para temperaturas menores (entre 200 K y 150 K) y un estado cantedo antiferromagnético para temperaturas más bajas. Como se puede ver, los diagramas de fase obtenidos en los dos sistemas son diferentes a pesar de que entre uno y otro sólo se cambió un ion de la misma valencia. Esto se debe a que los iones intervinientes difieren en su radio iónico, por lo que, al realizar la sustitución, también se están cambiando parámetros estructurales del sistema, como el radio iónico del sitio A y su dispersión cuadrática media (σ^2).

Consideremos ahora en ambos sistemas la concentración $x = 3/8$. En el caso de LCMO, para dicha concentración el sistema pasa de ser PI a alta temperatura a FM alrededor de 270 K.

En el caso de PCMO, el sistema pasa de su estado PI a un orden de carga aislante (CO) alrededor de 230 K, para luego hacerse aniferromagnético cerca de los 130 K.

Debido a que en ambos casos la cantidad de portadores de carga e_g se mantuvo constante, podemos inferir que las diferencias estructurales entre los dos sistemas son responsables de tan diferentes comportamientos. Con el objetivo de estudiar el efecto de dichos cambios vamos a estudiar el sistema $\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$ (LPCMO). Este sistema puede pensarse como una mezcla entre LCMO y PCMO con concentración de Ca fija en $3/8$, por lo que la proporción de Mn +3 y Mn+4 se mantiene constante en toda la serie. Esto permite estudiar los efectos estructurales aislados de los efectos de cambio de número de portadores de carga. La elección de la concentración de Ca se debe a que, para esa concentración, ambos sistemas presentan la temperatura de ordenamiento más alta.

2.2-El sistema $\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$

2.2.1-Diagrama de fase.

En la figura 2.2 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura para muestras policristalinas (sintetizadas según se describió en el Capítulo 1) de tamaño de grano del orden de $2 \mu\text{m}$, con distinta proporción de Pr. Se mostrará aquí la caracterización magnética de la serie, con un campo “moderado” de 1 T, el cual permite detectar la presencia de los distintos ordenamientos magnéticos. Más adelante se discutirá el efecto del campo magnético sobre el sistema.

Las muestras con poco Pr ($y = 0.1, 0.2$) presentan un comportamiento similar al de LCMO, con un aumento en la magnetización alrededor de los 250 K, alcanzando un valor de saturación a baja temperatura cercano al valor teórico ($M = 3.625 \mu_B$). También se observa una disminución gradual de T_c al aumentar la concentración de Pr.

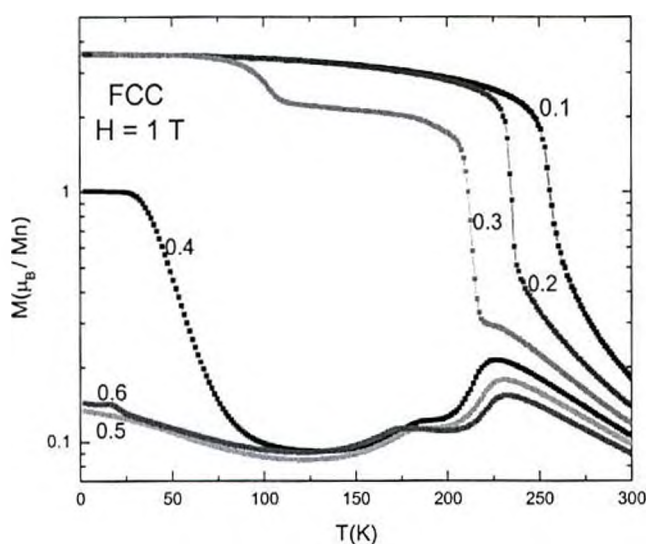


Figura 2.2: curvas de magnetización en función de la temperatura para $\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$ con un campo aplicado de 1 T en modo FCC.

En el caso de las muestras con mayor cantidad de Pr ($y = 0.5, 0.6$) se observa un comportamiento que recuerda al del sistema PCMO sin dopar con La. En primer lugar, los valores de magnetización obtenidos son muy bajos comparados con el valor teórico correspondiente para el caso totalmente FM (0.1 frente a $3.625 \mu_B / \text{Mn}$).

A alta temperatura se observa un comportamiento paramagnético, apareciendo el orden de carga a una temperatura T_{CO} alrededor de los 230 K. Esta aparición se manifiesta

como una leve disminución en la magnetización. Luego, alrededor de los 180 K se ve un cambio de pendiente debido a la aparición del estado AF, según puede observarse utilizando neutrones³.

Al seguir bajando la temperatura se observa un leve aumento de la magnetización debido al ordenamiento de la red de iones Pr. Este aumento sólo se observa para altas concentraciones de Pr debido a los bajos valores de magnetización que se obtienen del total de la muestra.

En resumen, lo que se observa en las regiones de alta y baja concentración de Pr es que la sustitución realizada no parece afectar demasiado las características de las fases estables en los sistemas sin dopaje LCMO y PCMO. No se puede decir lo mismo de lo que ocurre en la región de concentraciones intermedias.

En dicha región ($y = 0.3, 0.4$) las curvas que se obtienen presentan un comportamiento más complejo.

En la muestra con $y = 0.3$ la primera gran diferencia que se puede observar es que la transición ferromagnética parece estar fraccionada, observándose un primer aumento de M alrededor de 200 K y un segundo aumento alrededor de 100 K. Para distinguir estas dos transiciones, en adelante hablaremos de T_{C1} para referirnos a la de alta temperatura y T_{C2} para hablar de la de baja temperatura. Los bajos valores de magnetización obtenidos entre T_{C1} y T_{C2} podrían deberse a la presencia de una fase homogénea con magnetización reducida (espines cantedos, frustrados, etc). Sin embargo, Uehara y col.⁴ observaron que el estado del sistema para concentraciones intermedias de Pr está caracterizado por la coexistencia de dos fases. Esta imagen pudo ser corroborada por otros autores utilizando distintas técnicas⁵, por lo que actualmente sabemos que la región entre T_{C1} y T_{C2} presenta regiones de ordenamiento FM inmersas en zonas CO, y es esto lo que se denomina “separación de fases”. Más adelante profundizaremos el estudio de esta fase heterogénea.

También puede observarse cómo se insinúa la aparición del orden de carga alrededor de $T_{CO} = 225$ K.

En la muestra con $y = 0.4$, el comportamiento a alta temperatura se asemeja más a los observados a mayores “ y ”, con una T_{CO} bien marcada y una ausencia de la fase FM. A baja temperatura se observa un crecimiento de la magnetización a una temperatura alrededor de los 75 K. Este comportamiento es similar al que se observa en las muestras con menos concentración de Pr. Sin embargo el valor de magnetización de

baja temperatura es un cuarto del que presentan las muestras con menos Pr, pero diez veces mayor que el que se observa en las muestras con mayor cantidad de Pr.

Para estudiar con más detalle la región intermedia se realizó un barrido más fino de concentraciones. En la figura 2.3 se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura para muestras en la región $0.28 < y < 0.42$. En dicha figura se puede observar con mayor claridad cómo las curvas de magnetización evolucionan progresivamente desde el comportamiento de bajo “y” al de alto “y”.

Entre los cambios que se observan el primero es que al aumentar “y”, aumenta la diferencia de los valores de magnetización alcanzados entre T_{C1} y T_{C2} y para baja temperatura. El segundo es que a mayor cantidad de Pr se hace más notable la transición de orden de carga de alta temperatura.

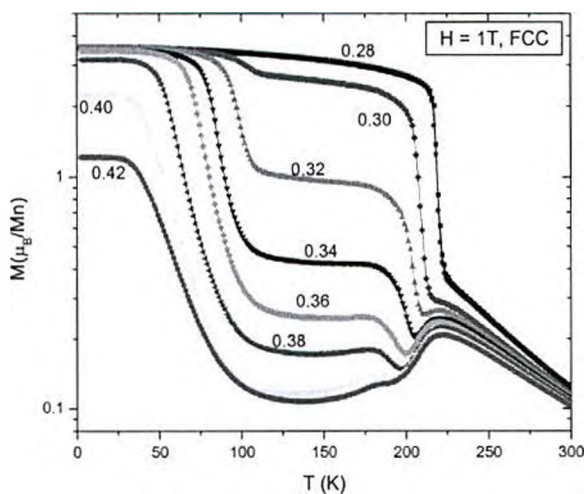


Figura 2.3: curvas de magnetización en función de la temperatura para $\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5.8}\text{MnO}_3$ con un campo aplicado de 1 T en modo FCC para $0.28 \leq y \leq 0.42$.

En la figura 2.4 a y b se muestran los resultados obtenidos al derivar las curvas mostradas en las figuras 2.2 y 2.3. En los gráficos se distinguen claramente los picos relacionados con T_{C1} (alrededor de los 200 K) y los relacionados con T_{C2} (alrededor de los 100 K). T_{C1} varía desde los 249 K (para $y = 0.1$) hasta los 185 K (para $y = 0.4$) y no se observa para concentraciones por encima de $y = 0.4$. T_{C2} se observa sólo en la región de concentraciones intermedias y varía desde los 96 K (para $y = 0.26$) hasta los 43 K (para $y = 0.4$). T_{CO} en cambio se puede observar únicamente para concentraciones por encima de $y = 0.3$ y mantiene valores que varían entre los 220 K y los 230 K.

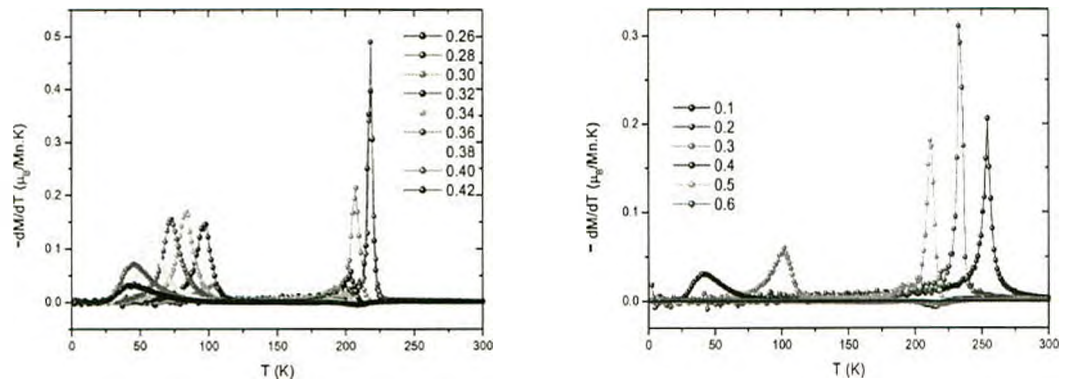


Figura 2.4 a y b: derivadas respecto a la temperatura de las curvas de M vs T en modo FCC con un campo aplicado de 1 T.

Con estos valores de temperaturas de transición se puede realizar un diagrama de fases del sistema como el que se muestra en la figura 2.5.

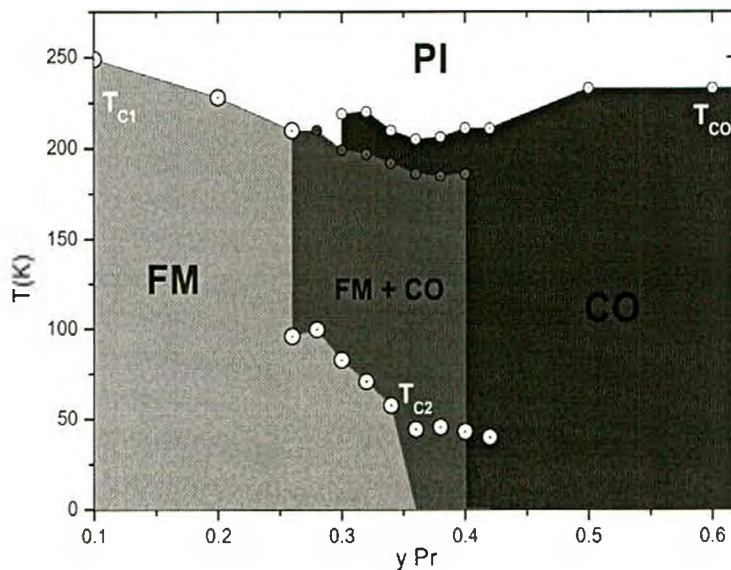


Figura 2.5: diagrama de fases del sistema LPCMO construido a partir de mediciones de magnetización en modo FCC con un campo aplicado de 1 T.

En este diagrama quedan bien diferenciadas las tres regiones de concentración que se discutieron previamente, dominado para altas concentraciones por un ordenamiento CO y a bajas concentraciones FM. En la región intermedia en cambio se observa la presencia de un estado de separación de fases, en donde coexisten los estados de orden de carga y ferromagnético. A lo largo de este capítulo nos encargaremos de estudiar

en profundidad este diagrama de fases, focalizando el interés en la región de separación de fases.

2.2.2-Efectos de campo magnético y sustitución por Pr.

Como vimos, al cambiar el La por Pr en el sistema LPCMO se favorece al desarrollo de la fase de orden de carga (aislante) por encima de la fase ferromagnética (metálica). Por lo que se puede ver en el diagrama de fases, cambiando “y” se puede “sintonizar” el estado magnético del sistema. Otra forma de cambiar el estado magnético es mediante la aplicación de un campo magnético externo. Esta posibilidad se observa de manera significativa en la región intermedia del diagrama de fases. Como ejemplo podemos ver en la figura 2.6 una comparación entre los efectos de cambio de “y” y de H. En la figura 2.6a se muestran las curvas de magnetización en función de temperatura de muestras con distinto “y”, medida en modo FCC con un campo aplicado de 1 T. En la figura 2.6b se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura para una única muestra con concentración de Pr intermedia (y = 0.3) medida en modo FCC con distintos campos aplicados.

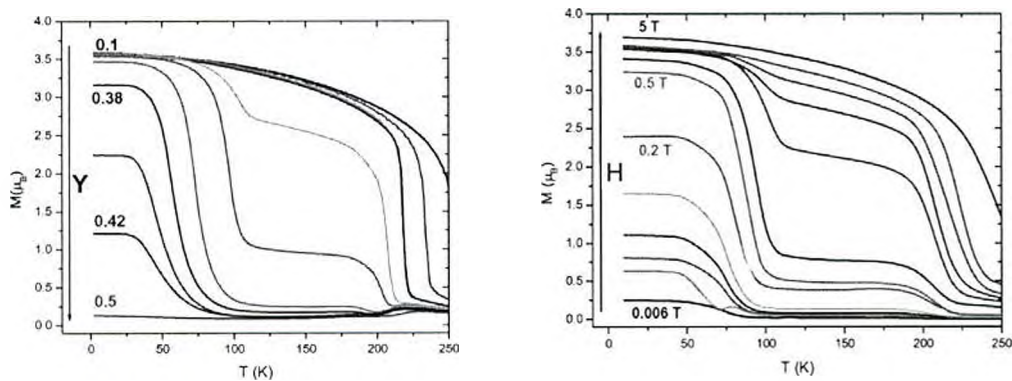


Figura 2.6 a: magnetización en función de la temperatura con un campo de 1 T para muestras de LPCMO con distinto “y”. b: Magnetización en función de la temperatura para una muestra con $y = 0.3$ para distintos valores de campo magnético.

Se puede observar en ambos casos una notable similitud en la dependencia en temperatura de las curvas y una tendencia que favorece un comportamiento de tipo ferromagnético al aumentar H o al disminuir “y”. La magnetización alcanza un valor de saturación de alrededor de $3.6 \mu_B/\text{Mn}$ para baja temperatura, tanto para $y < 0.35$ como para $H > 0.7$ T. Este valor coincide con el valor de teórico de saturación de la magnetización para una muestra FM homogénea.

La sustitución de La por Pr afecta a la estructura del sistema (radio iónico del sitio A, ángulo Mn-O-Mn, etc) haciendo que, al disminuir la cantidad de Pr se vea favorecido ferromagnetismo. Recordemos que cuando el sistema no tiene Pr el comportamiento es FM (LCMO).

Por otro lado, el campo magnético afecta directamente al ordenamiento de los spines, ya que la energía del estado FM baja cuando se aplica un campo magnético.

2.2.3 La región intermedia.

Como acabamos de ver, en la región de concentraciones intermedias, el sistema $\text{La}_{3/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{5/8}\text{MnO}_3$ está caracterizado por la presencia de un estado inhomogéneo denominado separación de fases. Esta coexistencia da lugar a la aparición de una gran cantidad de efectos dinámicos que trataremos de analizar en este trabajo. Dada la complejidad del sistema, es conveniente realizar el abordaje del tema para una cierta concentración. Tomaremos entonces a la muestra con concentración $y = 0.3$.

En primer lugar, analicemos en detalle cuáles son las fases presentes en dicha muestra en función de la temperatura. En la figura 2.7 se muestra su magnetización y resistividad en función de la temperatura.

La resistividad fue medida con campo 0 y la magnetización con un campo aplicado de 0.2 T.

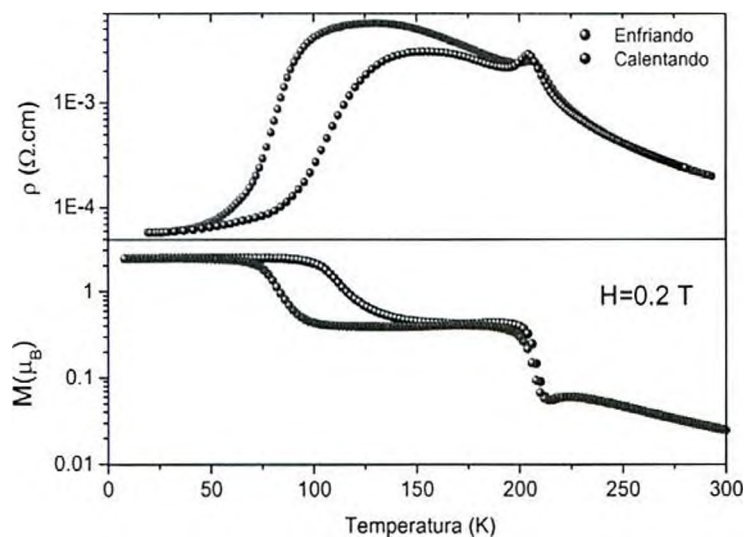


Figura 2.7: resistividad y magnetización para una muestra de LPCMO con $y = 0.3$.

Arriba de los 240 K, tanto la resistencia como la magnetización aumentan al disminuir la temperatura, sugiriendo un estado paramagnético aislante. Esta descripción es consistente con los bajos valores de magnetización que se obtienen. Si se calcula la inversa de la susceptibilidad, se ve que por arriba de los 270 K tiene el comportamiento predicho por la ley de Curie para un ferromagneto ideal con una temperatura crítica de 205 K (figura 2.8).

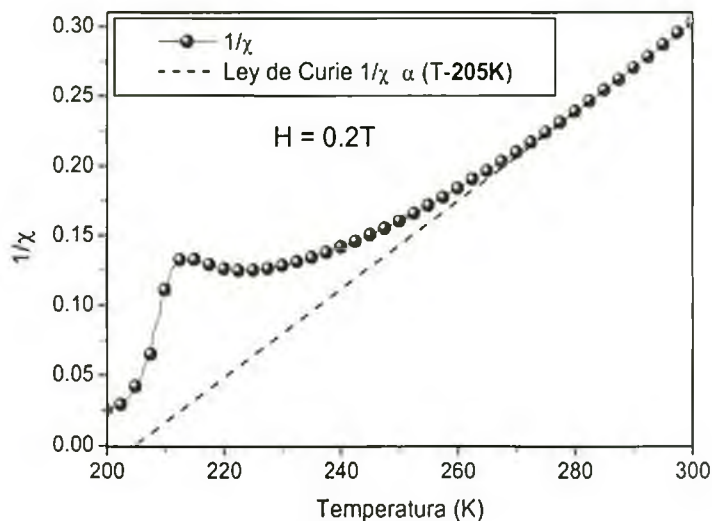


Figura 2.8: Ley de Curie para la fase paramagnética de alta temperatura

Alrededor de los 220 K, se desarrolla un estado de orden de carga, como lo indica el fuerte crecimiento de la resistividad. El apartamiento del comportamiento de la ley de Curie, debido al cambio de la interacción entre Mn y Mn, de doble intercambio (tipo FM) a super intercambio (tipo AFM) es otro indicador de la aparición del orden de carga, resultado notable ya desde los 250K. En la magnetización este cambio del tipo de interacción entre los iones Mn se manifiesta como un pico alrededor de los 225 K. Recordemos que el orden de carga, en el cual los electrones se encuentran localizados, favorece el orden de orbitales de los iones Mn^{+3} y Mn^{+4} , lo que conduce al antiferromagnetismo⁶. Resultados obtenidos por otras técnicas sugieren que en este compuesto, el orden de carga aparece mediante una transformación martensítica⁷ favorecida por las diferencias en las estructuras atómicas de las distintas fases⁸. Este tipo de transformaciones se produce por el desplazamiento colectivo de los átomos de la red una distancia menor que un parámetro de red y da como resultado una fase metaestable cristalográficamente distinta, inmersa en la estructura cristalina original. La presencia de la nueva estructura cristalina da origen a tensiones que modifican sustancialmente parte de la matriz paramagnética. Como consecuencia, se produce una coexistencia de la fase CO con la fase paramagnética original (no tensionada) y una fase desordenada (tensionada) separando las dos fases anteriores. Debido a sus características, esta nueva fase aislante suele llamarse de carga desordenada (CDI). La presencia de estas fase podría ser la responsable del comportamiento escalonado que presenta la magnetización como función de la temperatura⁹.

Unos grados más abajo, en $T_{C1} \approx 205 K$, se produce la transición ferromagnética, que se pone de manifiesto con un pico en la resistividad y un escalón en la magnetización. La temperatura en la que aparecen es la misma que indican la extrapolación de la ley de Curie desde más altas temperaturas, lo que sugiere que la transición ferromagnética se produce en las regiones no distorsionadas de la fase paramagnética. El plateau que presenta la magnetización sugiere que la fracción en volumen de la fase FM permanece prácticamente constante hasta una $T_{C2} \approx 100 K$. En este rango de temperaturas el sistema se caracteriza por la coexistencia de dominios FM con regiones CO y la fase paramagnética distorsionada. Esto explica por qué, a pesar de haberse observado un aumento en la magnetización, asociado con la aparición de la fase FM, la resistividad aún presenta un comportamiento tipo aislante ($\frac{\partial \rho}{\partial T} < 0$). La conducción eléctrica va a estar determinada, además de por la resistividad de las fases que componen al sistema, por la proporción de las mismas, existiendo una fracción mínima de fase FM denominada “fracción de percolación”, por debajo de la cual la conducción sea de tipo aislante mientras que si se la supera, se comenzarán a observar caminos de fase FM que atraviesan a la muestra, lo que hará que la conducción sea de tipo metálica. La aparición de estos “caminos percolativos” se produce para una fracción cercana al 17 % para este sistema (una discusión más detallada de este tipo de conducción puede encontrarse en el apéndice B).

Alrededor de los 100 K la parte del material que no es ferromagnética comienza a transformarse en FM, provocando un aumento en la magnetización. A su vez, este crecimiento de la fase FM lleva a que la conducción se realice por caminos percolativos de la fase FM. En la temperatura en la cual comienza a producirse la percolación se observa un pico de la resistividad. Por debajo de la temperatura $T_f \approx 75 K$, se observa un plateau en la curva de magnetización, sugiriendo que no hay evolución en las fracciones de las fases presentes mientras que en la resistividad el comportamiento es de tipo metálico.

Al realizar curvas de M vs. H a distintas temperaturas, se obtienen resultados que son coherentes con lo descrito anteriormente, como se muestra en la figura 2.9.

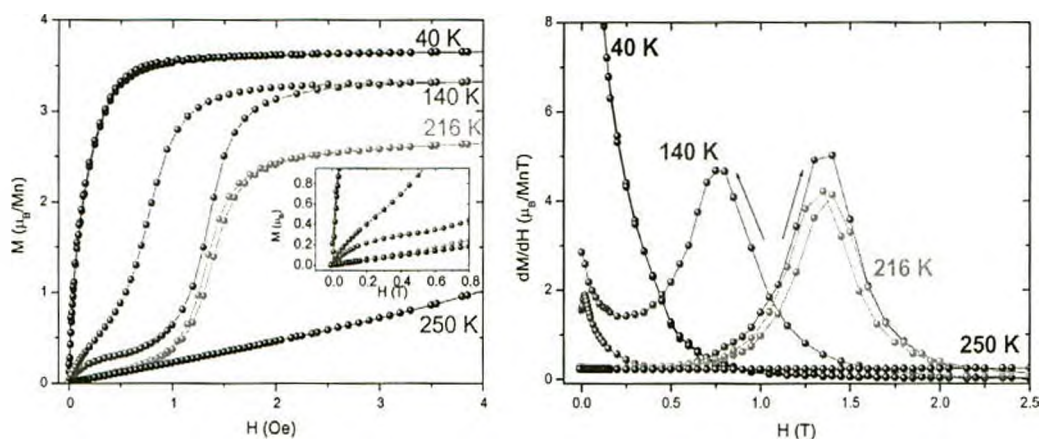


Figura 2.9: a) curvas M vs H para distintas temperaturas. En el inset se muestra el detalle de las curvas para bajos campos aplicados. b) derivadas de las curvas M vs H .

Para $T = 250$ K la muestra se encuentra en un estado paramagnético con un comportamiento lineal de la magnetización al aumentar el campo aplicado.

Para $T = 216$ K el estado del sistema es una mezcla de las fases CO, PI y CDI. A través de una transición metamagnética con un campo $H_{MET} = 1,5$ T los spines se alinean con el campo, produciendo un salto en la magnetización que pasa de $0.3 \mu_B / Mn$ a $2.5 \mu_B / Mn$. Esto se evidencia con un pico en la derivada de la curva, como puede verse en la figura 2.10b. Esta transición se debe al rompimiento del orden de carga producido por el campo magnético aplicado, ya que las otras dos fases presentes son desordenadas, por lo que no sería de esperar un comportamiento tan abrupto de alguna de ellas. También se observa una pequeña histéresis en la curva, aunque no demasiado significativa (una diferencia del orden de 0.1 T entre las curvas aumentando H y disminuyendo H).

Para $T = 140$ K, la fase PI de alta temperatura ya tuvo su transición ferromagnética, pero debido a la presencia de las otras dos fases (CO + CDI) la muestra no se volvió ferromagnética homogénea, sino que es una mezcla de las fases CO, FM y CDI. En la curva M vs H la presencia del ferromagnetismo se nota claramente en el comportamiento para bajos campos. Mientras que para las curvas de $T = 250$ K y $T = 216$ K la magnetización crece lentamente con H , en la curva de 140 K, la magnetización crece rápidamente para campos menores a 0.2 T (ver inset de la figura 2.10). Este crecimiento de M está relacionado con el alineamiento de las regiones FM de la muestra. Una vez que éstas se encuentran totalmente alineadas se observa un crecimiento mas lento de M para campos entre 0.2 T y 1 T, con una pendiente similar a la que se observó en las curvas de 250 K y 216 K, para terminar en una transición

metamagnética asociada con la ruptura del orden de carga. Si se observan las derivadas de las curvas, esta diferencia es mas apreciable, ya que para bajos campos, ninguna de las curvas anteriores presenta un cambio significativo, mientras que la correspondiente a la curva de 140 K tiene un pico en $H = 0.02$ T. Para campos por encima de 2.5 T, el sistema es FM homogéneo, con sus momentos totalmente alineados con el campo, por lo que no se observan mayores cambios en los valores de magnetización. A diferencia de lo observado en las curvas anteriores, ésta presenta una importante histéresis, con una diferencia entre las curvas subiendo H y bajando H de 0.6 T.

Finalmente, la curva para $T = 40$ K corresponde a un estado en el cual el sistema es FM homogéneo, con un fuerte aumento de M para campos bajos, alcanzando el valor de saturación con $H = 1$ T y sin ninguna histéresis.

En resumen, los datos obtenidos para las fases del sistema con $y = 0.3$ a partir de las mediciones de magnetización y resistividad en función de la temperatura pueden ser corroborados con las mediciones de magnetización en función del campo para diferentes temperaturas. Utilizando estos datos se puede realizar un esquema de las fases presentes en el sistema en función de la temperatura, como el de la figura 2.10. La región de temperaturas intermedias (entre 205 K y 75 K) se encuentra caracterizada por un estado de separación de fases en el que coexisten fases con distintas propiedades eléctricas y magnéticas.

Cabe destacar que con las técnicas que se utilizaron no es posible medir directamente la presencia de la fase CDI, que fue observada utilizando otras técnicas por otros autores.

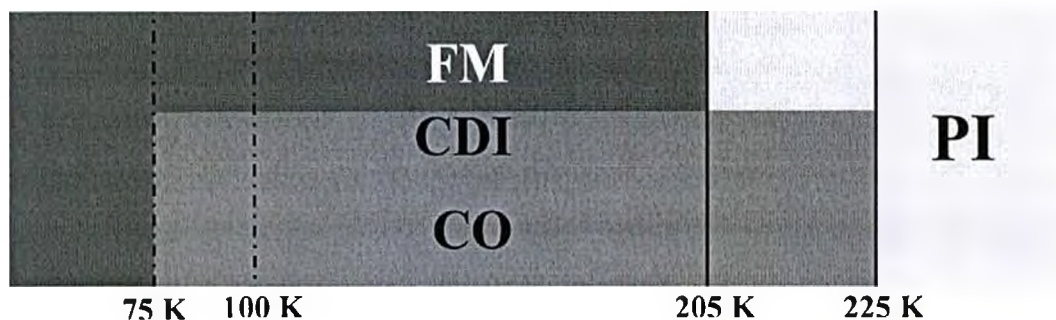


Figura 2.10: esquema de las fases presentes sin campo magnético aplicado en el sistema para la muestra de LPCMO con $y = 0.3$. Las siglas indican orden de carga (CO), paramagnético aislante (PI), desorden de carga aislante (CDI) y ferromagnético metálico (FM).

2.2.4: Magnetorresistencia.

Una de las características más destacadas entre las manganitas es la presencia de importantes cambios en los valores de la resistividad cuando se aplica un campo magnético. Este efecto, denominado “magnetorresistencia colosal” (CMR) puede observarse a simple vista en la figura 2.11.

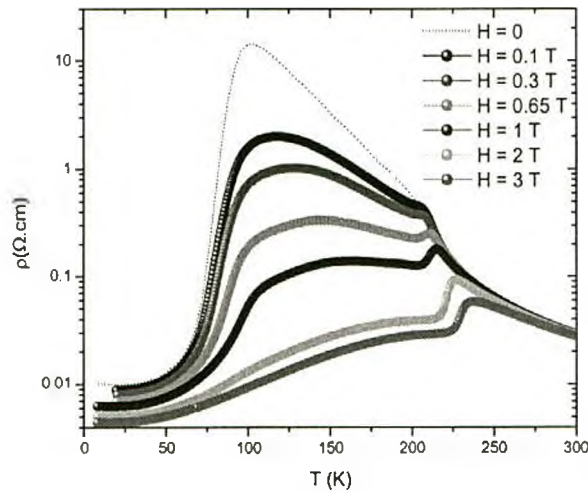


Figura 2.11: curvas de resistividad vs. Temperatura para LPCMO con $y = 0.3$ enfriando con distintos campos aplicados.

Se puede observar que a medida que se aumenta el campo magnético, los valores de resistividad que se obtienen son menores para $T < T_c(H)$ y que, todas las curvas son cualitativamente distintas a excepción de las de campos más altos ($H = 2 \text{ T}$ y $H = 3 \text{ T}$). Estas últimas presentan un comportamiento similar al que presentaría una muestra FM homogénea, bajando su resistencia una vez que la temperatura atraviesa T_c (del orden de 220 K).

Una manera de dar cuenta del efecto de la variación de la resistencia con el campo magnético es mediante la magnetorresistencia, que puede definirse como

$$MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} = 1 - \frac{R(H)}{R(0)}$$

Dónde MR puede variar entre 0 y 1, donde 0 indica que el campo no cambió R y 1 indica el máximo efecto.

Si se calcula la magnetorresistencia obtenida a partir de las mediciones anteriores se obtiene lo que se muestra en la figura 2.12.

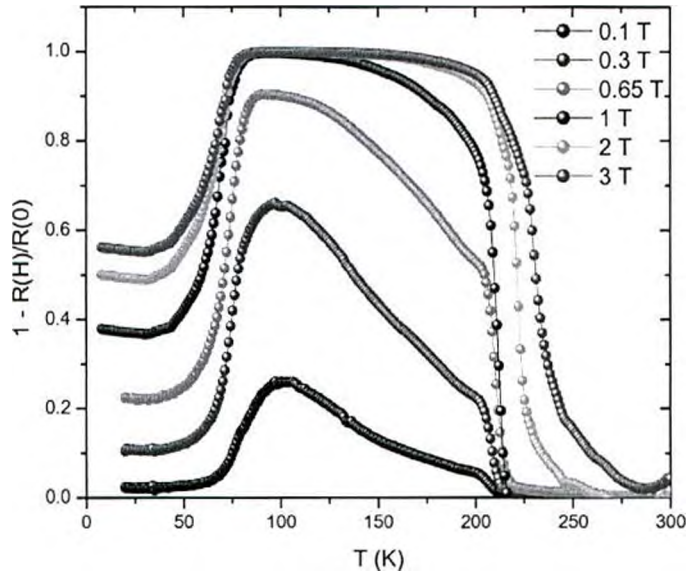


Figura 2.12: Magnetorresistencia de la muestra LPCMO con $y = 0.3$ para distintos campos aplicados.

Para baja temperatura se obtienen valores de magnetorresistencia del orden de 0.4 con un campo de 1 T, lo que es coherente con los valores de magnetorresistencia intergranular que se obtienen en muestras policristalinas¹⁰.

Para las medidas con campos de 2 T y 3 T se observa un comportamiento cualitativamente distinto debido a que éstos campos son suficientemente intensos como para romper por completo el orden de carga. De esta manera, al calcular la magnetorresistencia en la región de temperaturas intermedias se está comparando la resistividad de una muestra FM homogénea con su magnetización saturada ($\rho(H)$) con la resistividad de una muestra en la que sólo algunas regiones de la muestra son FM y no se encuentran saturadas ($\rho(H = 0)$). A este tipo de magnetorresistencia la llamaremos de campos altos, ya que para obtener este comportamiento, la intensidad del campo debe ser tal que la muestra se convierta en ferromagnética homogénea. Se puede observar que en esta caso la magnetorresistencia entre 75 K y 200 K es muy cercana a la máxima ($MR = 1$).

Para campos más bajos (pero por encima del campo de saturación de la fase FM), sería de esperar un comportamiento similar al que se observa en sistemas homogéneos. En éstos, la magnetorresistencia se presenta como un pico alrededor de la temperatura de transición de la fase FM debido a que el campo magnético produce una supresión del desorden térmico. Sin embargo, la forma general que tienen las curvas medidas en

este caso no es la habitual en los sistemas homogéneos, lo que indica que el mecanismo asociado podría ser otro.

2.2.5: Evidencia de estado fuera del equilibrio.

Entre los aspectos a comprender sobre el sistema LPCMO se encuentra la diferencia que se obtienen en los resultados de magnetización según se haga una medición en modo FCC (enfriando con el campo aplicado) o si se hace una curva M vs H (luego de enfriar sin campo aplicado). En la Figura 2.13 se comparan los resultados obtenidos en curvas FCC y los obtenidos a partir de curvas M vs H.

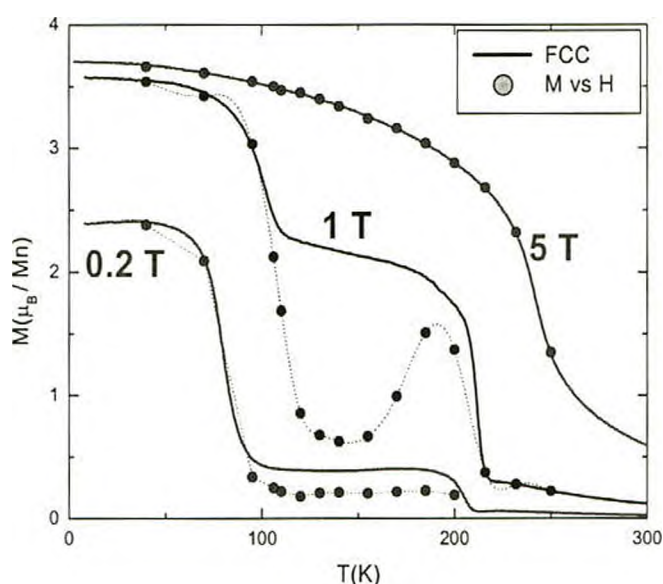


Figura 2.13: magnetización en función de la temperatura para distintos campos aplicados obtenidos en el modo FCC y extraídos de curvas M vs H para distintos valores de H.

La diferencia entre las curvas se observa sólo en la región de temperatura intermedia y dentro de un cierto rango de campos magnéticos. El hecho de que el estado del sistema no dependa sólo de su ubicación en el plano H-T, sino que presente dependencias con el camino por el cuál se llega es un indicador de que el estado del sistema no es el de equilibrio. Este tipo de efectos ya fueron reportados por Uehara y Cheong⁹ quienes observaron cambios en los valores de magnetización FCC al enfriar con diferentes velocidades.

En la próxima sección analizaremos el estado de separación de fases en el plano H-T para intentar comprender el origen de éste comportamiento fuera del equilibrio.

2.3-Separación de fases estática y dinámica.

A pesar de que en los últimos años ha habido una importante cantidad de trabajo orientado al estudio de la separación de fases, el origen de este estado es aun incierto. Algunos modelos fenomenológicos señalan a las tensiones entre las distintas fases que coexisten como responsables de la coexistencia¹¹. Por otro lado se realizaron trabajos teóricos que apuntan al desorden intrínseco como el responsable de la estabilización del estado de separación de fases¹². Ya en 1979, Imry y Wortys¹³ demostraron que la presencia de desorden puede dar lugar a la aparición de una franja de valores de energía libre, produciendo una distribución espacial (o “paisaje”) de transiciones de fase en el sistema. Este paisaje pudo ser observado por Wu y Col.¹⁴ utilizando microscopia de fuerza magnética sobre muestras de $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Actualmente se cree que la separación de fases es una propiedad común a otros sistemas de electrones fuertemente correlacionados¹⁵, como CeFe_2 ¹⁶, Gd_5Ge_4 ¹⁷, Nd_7Rh_3 ¹⁸. En todos los casos se observan regiones de las diferentes fases, creciendo una a expensas de la otra en un determinado rango de campo magnético y temperatura. Las fases que coexisten se encuentran separadas por transiciones de primer orden sobre las cuales se produce un ensanchamiento de línea (T_c , H_c) debido al desorden. Este ensanchamiento tiene una influencia importante en las propiedades estáticas del sistema, las cuáles están siendo estudiadas por varios autores^{19 20 21}. Se cree que en ciertos sistemas el estado de equilibrio queda “atrapado” por una dinámica lenta, por lo que durante los tiempos de laboratorio no es posible que el sistema alcance su equilibrio, dando lugar a un estado tipo vidrio. El estudio de los efectos dinámicos asociados a estos estados de vidrio lleva a la construcción de diagramas de fase en el plano H-T en los cuales se pueden distinguir separación de fases “congelada” y “dinámica”²⁰, “líquidos tensionado” y “vidrio tensionado”²² o directamente distintos estados de vidrio de spin²³. En ésta sección se presenta un estudio sobre los efectos dinámicos del compuesto $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ en función del campo magnético y de la temperatura.

2.3.1-Relajaciones temporales.

Si se mide la magnetización o la resistividad de una muestra mientras se la enfría (a una velocidad de entre 1 K/min y 2 K/min) se obtienen curvas como las que se muestran en la figura 2.7. En ellas es posible observar la presencia de las distintas fases, por lo que, midiendo muestras con diferente concentración de Pr es posible construir un diagrama de fases como el que se muestra en la figura 2.5. Sin embargo, es posible que el estado del sistema no sea el de equilibrio, por lo que si se lo deja evolucionar en el tiempo se podrá observar como la resistividad y la magnetización cambian.

En la figura 2.14 se muestran relajaciones temporales para distintas temperaturas, tanto para la resistividad como para la magnetización. Las mediciones de resistividad fueron realizadas sin aplicar campo magnético en ningún momento. Las de magnetización se hicieron con un campo aplicado de 60 Oe, que fue el menor campo que se pudo aplicar para poder tener una señal magnética de la muestra. Este campo es lo suficientemente bajo como para que se pueda considerar que las mediciones de magnetización son obtenidas en condiciones equivalentes a aquellas en que se obtuvieron las de resistividad.

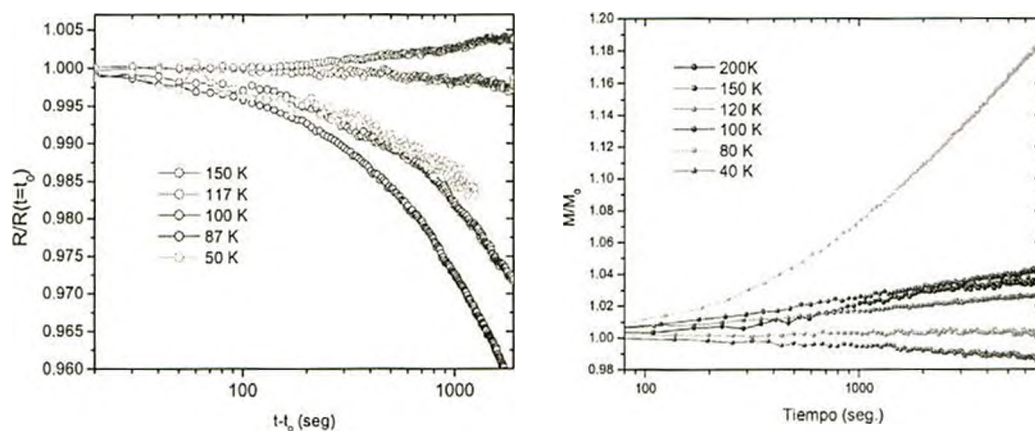


Figura 2.14: relajaciones en resistividad ($H=0$) y magnetización ($H = 60$ Oe) para una muestra de LPCMO 0.3 a distintas temperaturas.

En ambos casos se observaron relajaciones cuya velocidad disminuye a medida que pasa el tiempo. Al graficar las relajaciones en escala logarítmica se puede apreciar que las relajaciones de magnetización tienen un comportamiento más parecido a un logaritmo que las de resistividad. La presencia de un estado de separación de fases hace que dicha diferencia entre la dependencia temporal de la magnetización y la resistividad no sea sorprendente. Mientras que la magnetización da una idea de la cantidad de fase

FM que tiene el sistema, la resistividad va a ser el resultado de una mezcla entre fases con distintas resistividades cuya proporción está cambiando.

Dado que la conducción eléctrica se produce a través de caminos percolativos de la fase FM⁴, la resistividad va a tener una importante dependencia con el umbral de percolación (esto es, la cantidad de fase FM a partir de la cual se forman caminos que atraviesan a la muestra). Por debajo del umbral de percolación, el sistema se comportará como si las resistencias de las fases aislante y metálica estuvieran en serie. Esto hace que para éste régimen, la resistividad esté dominada por el comportamiento de la fase aislante. Para un análisis más detallado del transporte a través de caminos, leer el apéndice A en el cuál se presenta un breve resumen del problema.

Por encima del umbral de percolación, la conducción se dará mayormente por estos caminos percolativos, por lo que el sistema se comportará como si las resistencias de las fases metálica y aislante estuvieran en paralelo.

Para este sistema, el umbral de percolación es del 17%²⁴ y es alcanzado alrededor de los 120 K, por lo que por encima de dicha temperatura las relajaciones en resistividad darán información sobre el comportamiento de la fase aislante.

En ambos casos se observan, dependiendo de la temperatura, relajaciones “positivas” (los valores aumentan con el tiempo) o “negativas” (los valores disminuyen con el tiempo). Para el caso de la magnetización, una relajación positiva estará asociada a un aumento de la cantidad de fase FM. Para la resistividad en cambio, un aumento en la fase FM dará como resultado una disminución en los valores obtenidos.

Para cuantificar estas relajaciones y analizar cómo cambian con la temperatura, se puede calcular la denominada viscosidad magnética S_M y viscosidad resistiva S_R , definidas como

$$S_M = \frac{\partial(M / M_0)}{\partial \log t}$$

$$S_R = \frac{\partial(R / R_0)}{\partial \log t}$$

En la figura 2.15 se muestra la dependencia de ambas cantidades con la temperatura.

Para la magnetización se presentan resultados sólo por debajo de 200 K, ya que por encima de dicha temperatura la magnetización que se obtenía era muy baja como para ser detectada por el instrumento de medición.

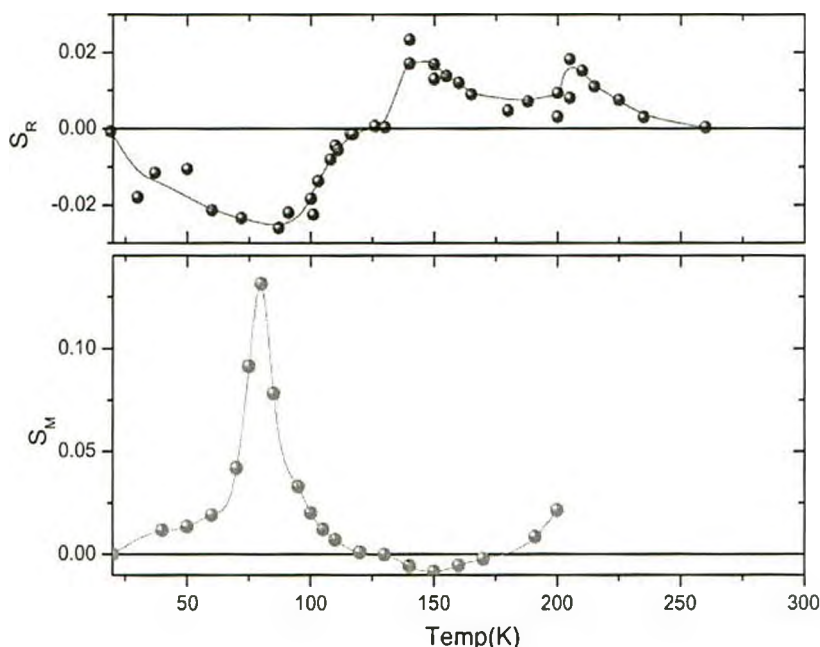


Figura 2.15: viscosidad magnética (S_M) y viscosidad resistiva (S_R) en función de la temperatura obtenidas a partir de mediciones independientes para cada una de las cuales se enfrió a la muestra desde temperatura ambiente hasta la temperatura de medición.

A simple vista se observa la complementariedad de ambas cantidades, ya que en el rango de temperaturas en que una tiene resultados positivos, la otra tiene resultados negativos. Es de destacar que en ambas mediciones se obtiene que la viscosidad vale cero para una temperatura de 120 K. Esto indicaría que en dicha temperatura el sistema contiene la fracción de equilibrio, por lo que no se observan relajaciones temporales.

Por encima de 120 K, S_M presenta valores negativos pero bajos, comparados con los que se obtienen para más baja temperatura. Por otro lado, S_R presenta una estructura en este rango de temperaturas. La explicación para éste resultado podría encontrarse en un cambio de proporciones entre las distintas fases aislantes presentes en el sistema. Recordemos que para éstas temperaturas la resistividad está gobernada por la resistividad de la fase aislante.

Debajo de 120 K se obtienen valores positivos de S_M y negativos de S_R , lo que indica que la cantidad de fase FM (f) crece con el tiempo.

El máximo de S_M se presenta en la misma temperatura que el mínimo en S_R ($T = 80$ K), lo que indica que en esa temperatura la velocidad del crecimiento de f es máxima.

2.3.2-Crecimiento de la fase FM inducido por el campo magnético.

En la sección anterior analizamos las relajaciones de la resistividad y magnetización en función de la temperatura. El análisis de esos datos mostró que por encima de 120 K el sistema evoluciona hacia un estado con menor cantidad de fase FM mientras que por debajo de dicha temperatura el estado hacia el cuál el sistema evoluciona tiene mayor cantidad de fase FM.

En esta sección vamos a realizar un estudio de la dinámica del sistema cuando se aplica un campo magnético. Debido a que la aplicación de un campo magnético hace que la evolución se acelere, las variaciones que a campo cero pueden apreciarse para tiempos del orden de las horas se pueden obtener en tiempos más cortos. Por eso analizaremos el comportamiento del sistema para tiempos del orden de algunos pocos minutos. En esta sección utilizaremos resultados provenientes de medidas de resistividad.

2.3.2.1-Mediciones de resistividad.

En la región de separación de fases, la resistividad del sistema va a depender de la resistividad de cada una de las fases que lo componen y de la proporción y distribución geométrica de cada una de dichas fases.

Por razones de simplicidad, vamos a obviar la diferencia entre las fases CO, PI y CDI y vamos a considerar simplemente que el sistema está formado por dos fases, una metálica y otra aislante. Si llamamos f a la fracción de fase FM en el sistema, entonces la resistividad será alguna función

$$\rho = \rho(\rho_{FM}(H,T), \rho_I(H,T), f(H,T)),$$

en donde asumimos que ρ_I no cambiará al aplicar H por definición. Cuando el campo aplicado es suficiente para que se produzca la transición metamagnética (H_{META}) el cambio en los valores de resistencia estará relacionado con el aumento abrupto de la fracción FM.

ρ_{FM} , en cambio, presenta una dependencia con el campo aplicado que está relacionada con el alineamiento de los dominios FM con el campo magnético.

Los cambios lentos en f serán más notables en el rango de campos por debajo del campo metamagnético y estarán asociados con cambios en las cantidades de las fases presentes

en el sistema. Por lo tanto, si consideramos un experimento en el cual se mantiene la temperatura constante y se aplican campos por debajo H_{META} , vamos a tener una resistividad que será alguna función

$$\rho(\rho_{FM}(H,T), \rho_I(T), f(H,T)) \equiv \rho_T(\rho_{FM}(H), \rho_I, f(H)).$$

Vamos a estudiar el comportamiento del sistema cuando se aplica el campo magnético durante 5 minutos y luego se lo apaga.

Para esto, consideremos un experimento como el que se muestra en la figura 2.16. La muestra fue enfriada desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 100 K sin campo magnético aplicado. Una vez estabilizada la temperatura, se la dejó relajar por 10 minutos. Se observa una relajación lenta (apenas apreciada por la escala del gráfico) de la resistividad hacia valores inferiores que puede estar relacionada con un crecimiento de la fase FM. Esto nos proporciona dos pistas sobre el estado del sistema. La primera viene del sentido de la relajación: como f tiende a aumentar, esto significa que el estado de equilibrio del sistema es uno en el cual la fracción de fase FM es alguna $f_{cq} > f_0$ (la fracción FM “inicial”). La segunda pista proviene de la lentitud con la cual el sistema evoluciona, la cual es característica de sistemas en los cuales para llegar al estado de equilibrio el sistema debe evolucionar a través de barreras de potencial ²⁵.

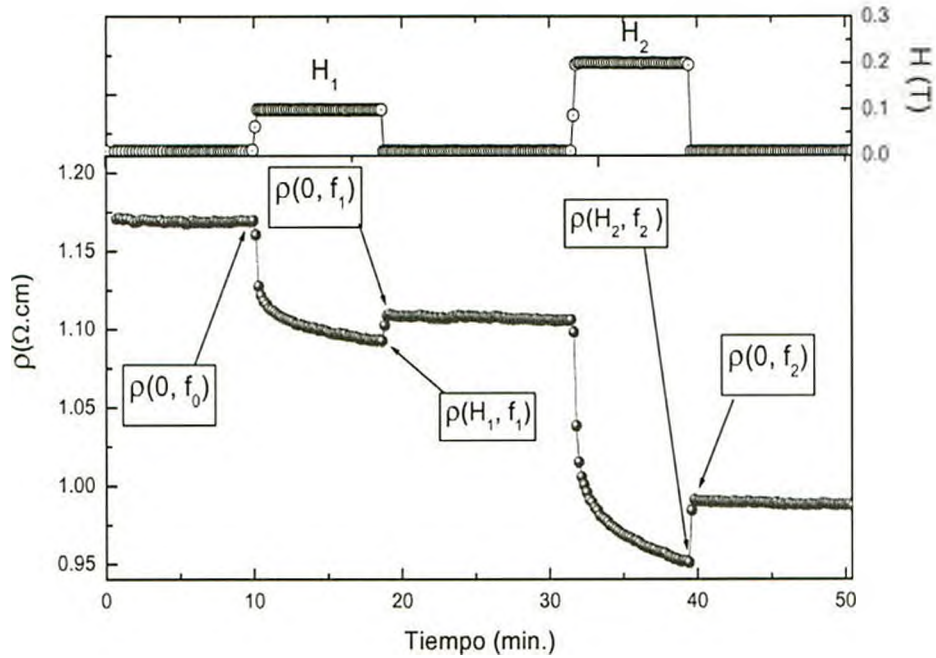


Figura 2.16: experimento de crecimiento de la fase FM inducido por el campo en una muestra de LPCMO 0.3 a $T=100$ K.

Como vimos antes, la resistividad depende de H y del tiempo a través de la resistividad de la fase FM (ρ_{FM}) y de f . Por lo tanto, se puede pensar que la resistividad es una función

$$\rho(\rho_{FM}(H), \rho_{CO}, f(H)) \equiv \rho(H, f).$$

Al llegar a la temperatura de medición sin el campo aplicado, el sistema evoluciona temporalmente incrementando f para acercarse más a f_{eq} , por lo que

$$f(t) = f_0 + \tilde{S}(H = 0, t);$$

$\tilde{S}(H, t)$ contiene a la evolución temporal del sistema cuando se lo deja relajar con un campo H aplicado.

Dado que las relajaciones a campo cero son mucho más lentas que las que se observan con campo aplicado, vamos a considerar por el momento que $\tilde{S}(H = 0, t) \approx 0$.

Cuando se aplica un campo magnético, la resistividad baja por dos razones. Por un lado, los dominios FM se alinean con el campo aplicado, favoreciendo la conducción eléctrica. Por el otro el campo permite que el sistema salte más barreras de potencial, por lo que f crece más rápidamente.

Al apagar el campo se observa un aumento rápido de la resistividad, asociado a que los dominios FM dejan de estar alineados con el campo. Sin embargo, este aumento no es

suficiente como para alcanzar el valor de la resistividad antes de aplicar el campo. Esta diferencia se debe al crecimiento de la fase FM durante el tiempo en el cual el campo estuvo aplicado. Mientras que antes de aplicar el campo el sistema tenía una cantidad de fase FM f_0 , después de aplicarlo, ésta creció hasta $f_1 > f_0$.

Durante el periodo en el cual el campo está apagado la fracción FM se mantiene prácticamente constante. Al aplicar un campo más grande, se vuelve a acelerar el crecimiento de f , por lo que al final de ese periodo, el sistema estará con una cantidad $f_2 > f_1$.

Para separar las dos contribuciones (alineamiento y crecimiento de dominios) en la resistividad, se pueden definir las magnetorresistencias de alineamiento y de crecimiento de la siguiente manera:

$$MR_{ALJ}(H_i) = \frac{\rho(0, f_i) - \rho(H_i, f_i)}{\rho(0, f_i)}, \text{ y}$$

$$MR_{CREC}(H_i) = \frac{\rho(0, f_0) - \rho(0, f_i)}{\rho(0, f_0)}.$$

En el primer caso se están comparando los cambios de resistividad entre dos estados en los cuales la fracción FM se mantiene constante y cambia el campo magnético aplicado. En el segundo, la comparación se da entre estados con campo cero, con distintas cantidades de fase FM.

Cabe destacar que el hecho de llamar a ésta última cantidad “magnetorresistencia” es arbitrario, ya que los valores de resistividad que se utilizan son ambos a campo cero.

En la figura 2.17 se muestra la dependencia de estas dos cantidades para el experimento presentado en la figura 2.16.

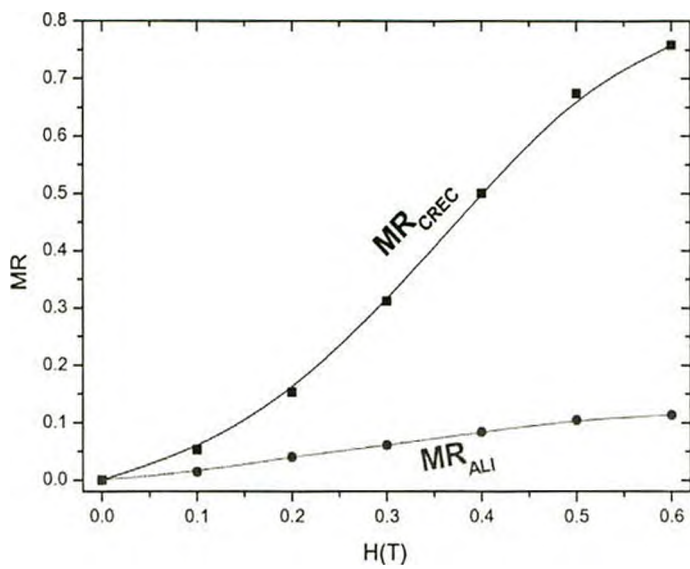


Figura 2.17: magnetorresistencia de alineamiento (MR_{ALI}) y de crecimiento (MR_{CREC}) en función del campo magnético aplicado a una temperatura de 100 K.

El crecimiento de MR_{ALI} con el campo se debe a que a medida que el campo aumenta, los dominios FM en la muestra se orientan más paralelos al campo.

Los valores obtenidos para MR_{CREC} son mayores que los obtenidos para MR_{ALI} .

Encontramos una fuerte dependencia de ambas cantidades con la temperatura.

En la figura 2.18 se muestran los resultados obtenidos para MR_{CREC} y MR_{ALI} extraídos a partir de experimentos como el mostrado en la figura 2.16 a diferentes temperaturas.

Se muestran los resultados correspondientes a un campo de 0.65 T.

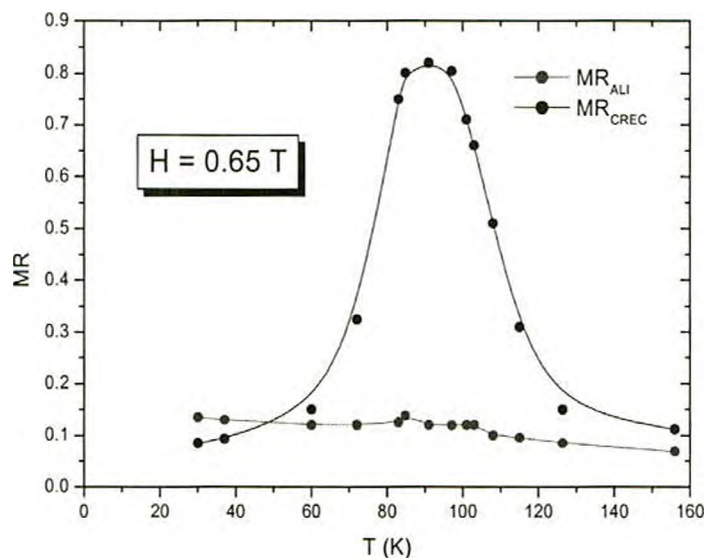


Figura 2.18: magnetorresistencia de alineamiento (MR_{ALI}) y de crecimiento (MR_{CREC}) en función de la temperatura para un campo de 0.65 T.

Mientras que MR_{ALI} muestra un crecimiento al disminuir la temperatura, MR_{CREC} presenta un pico alrededor de 90 K.

Para temperaturas por debajo de los 50 K, MR_{ALI} es mayor que MR_{CREC} , indicando que para bajas temperaturas la magnetorresistencia del sistema está dominada por el alineamiento de los dominios FM con el campo magnético y no por el crecimiento de f . Finalmente, veamos cómo es el comportamiento de MR_{ALI} y MR_{CREC} en función de la temperatura para distintos campos magnéticos. En la figura 2.19 se muestran estos resultados, obtenidos a partir de mediciones a distintas temperaturas, en las cuales el campo magnético se mantuvo encendido durante periodos de tiempo de 5 minutos separados por intervalos de 10 minutos en los cuales el campo se encuentra apagado.

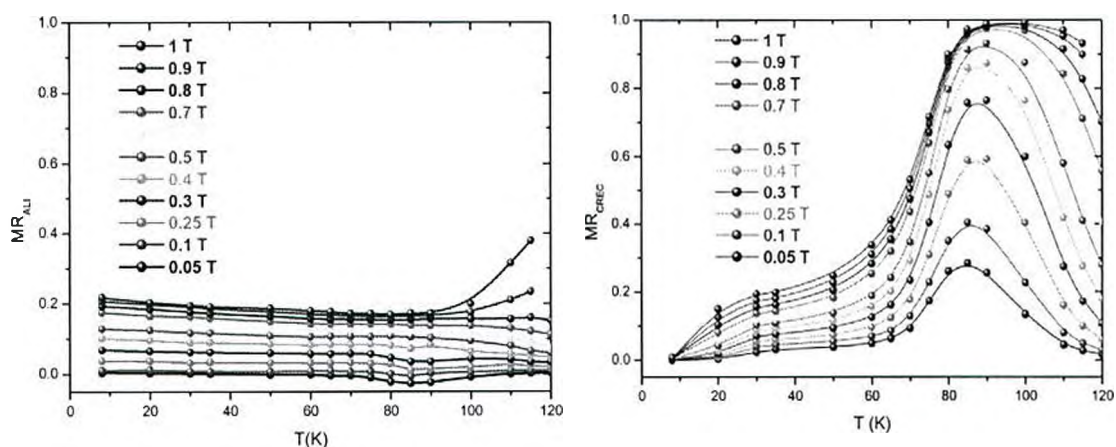


Figura 2.19: Magnetorresistencia de alineamiento (MR_{ALI}) y de crecimiento (MR_{CREC}) en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados durante 5 minutos.

Podemos ver que MR_{ALI} sólo depende del campo magnético, sin presentar importantes cambios con la temperatura. Este resultado no es sorprendente, ya que en este rango de temperaturas el sistema se encuentra por encima del umbral de percolación, por lo que la resistividad va a estar fuertemente dominada por la resistividad de la fase FM.

La magnetorresistencia de crecimiento, en cambio, tiene una importante dependencia tanto con el campo como con la temperatura. Podemos ver un pico alrededor de los 90 K que se ensancha a medida que el campo es más alto. Dicho pico mantiene el máximo aproximadamente a la misma temperatura para todos los campos. Para bajas temperaturas, se obtienen valores de MR_{CREC} similares a los obtenidos para MR_{ALI} , llegando a obtenerse valores inclusive menores para temperaturas más bajas.

Es posible asociar MR_{CREC} con el comportamiento dinámico del sistema, ya que valores altos de MR_{CREC} implican que el sistema evolucionó durante el tiempo en el cuál el campo estuvo aplicado. Si para las curvas de MR_{CREC} para distintos campos se extrae el rango de temperaturas en el cual observa el pico, es posible determinar la región dinámica, como se muestra en el diagrama de la figura 2.20.

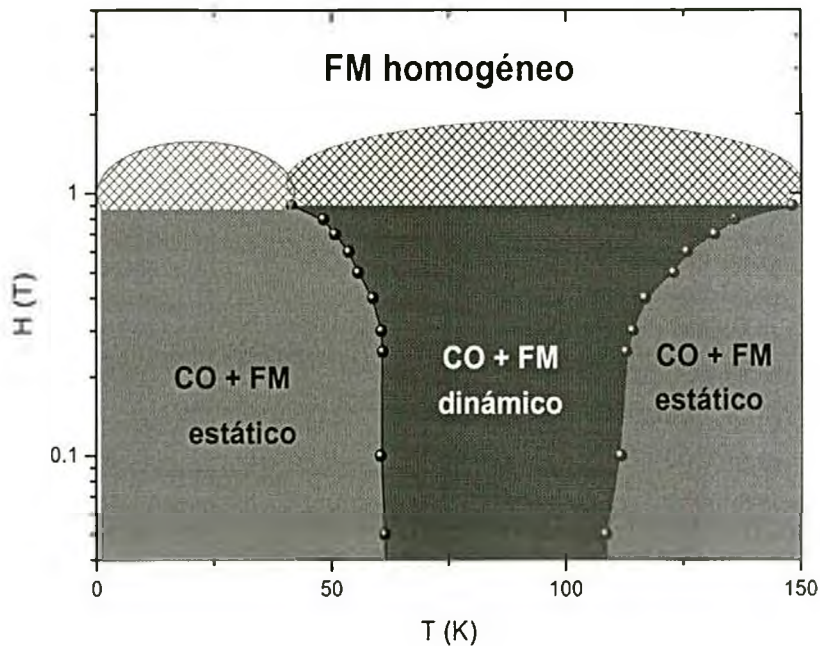


Figura 2.20: diagrama de fases para la muestra con $y = 0.3$ obtenido a partir de los valores de MR_{CREC} . Las regiones sombreadas señalan la presencia de la transición metamagnética.

Se puede apreciar que la región dinámica queda determinada en el rango de temperatura entre 60 K y 110 K para campos menores a 1 T. Cabe destacar que el diagrama que se muestra corresponde al estado del sistema a partir de enfriar hasta la temperatura de medición sin campo aplicado.

La presencia de una franja en la cual el comportamiento del sistema es dinámico es similar a lo observado por L. Ghivelder y F. Parisi²⁰ en muestras de LPCMO con concentración de Pr = 0.4, aunque para ese caso el rango de temperaturas en el que se observa el estado dinámico es menor.

Para campos de alrededor de 1 T, el sistema presenta una transición metamagnética a través de la cual toda la muestra se transforma en FM, por lo que para campos altos el estado del sistema es FM homogéneo. Esta transición no se produce abruptamente

para un determinado campo, sino que se presenta en un rango de campos magnéticos, por lo que en el diagrama de la figura 2.20 dicha transición se representó con una franja sombreada. Si se realiza una curva M vs H se puede observar dicho rango de valores de campo magnético como un pico en un gráfico de dM/dH vs H (figura 2.9). En la siguiente sección analizaremos los resultados provenientes de dichas curvas.

2.3.3-Diagrama del comportamiento estático v dinámico.

En la sección anterior determinamos, a partir de los valores obtenidos de MR_{CREC} regiones en el plano H-T en las cuales la separación de fases presenta diferentes comportamientos dinámicos. El criterio utilizado fue definir como dinámica a la región en la cuál MR_{CREC} presenta valores más altos. Los experimentos que se utilizaron para determinar MR_{CREC} fueron realizados aplicando el campo magnético durante periodos de tiempo de cinco minutos. Por lo tanto, el diagrama de la figura 2.20 distingue entre separación de fases estática o dinámica, según los cambios en el estado del sistema durante esos cinco minutos sean apreciables o no experimentalmente.

Si en lugar de analizar experimentos en los cuales el campo magnético se aplica durante 5 minutos, analizamos experimentos en los cuales el campo es aplicado durante tiempos menores, es probable que el diagrama de las regiones estáticas y dinámicas en el plano H-T no sea el mismo. Para estudiar este tipo de cambios, analizaremos los resultados provenientes de realizar curvas M vs H a distintas temperaturas, como las que se muestran en la figura 2.21. Esto nos permitirá hacer un barrido más detallado del plano H-T.

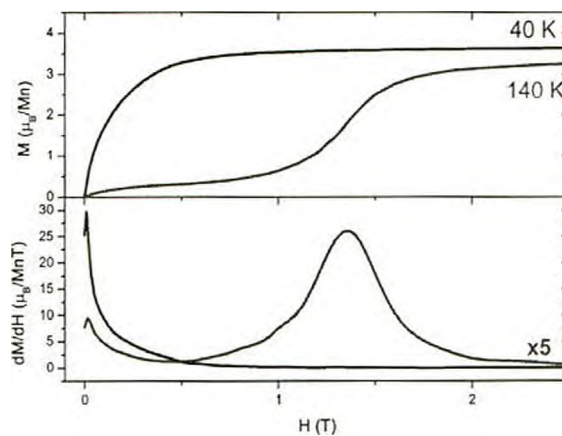


Figura 2.21: curvas M vs H (arriba) y derivada de la curva respecto al campo aplicado (abajo) para temperaturas de 40 K (azul) y 140 K (roja).

Al observar las curvas, es posible diferenciar el aporte debido al ordenamiento de la fase FM (que se producen a campos bajos) del proveniente de la transición metamagnética que transforma a la muestra en FM homogénea.

Esta última transición presenta un pico en dM/dH con un ancho de alrededor de 0.5 T. Dentro de ese rango de campos magnéticos es posible encontrar la presencia de un estado de separación de fases dinámico, ya que ahí el sistema cambia la cantidad de fase

FM entre una medición y la siguiente. Dado que el tiempo entre una medición y la siguiente es del orden de 60 segundos, podemos considerar que los cambios observados se deben al sistema evolucionando durante dicho intervalo de tiempo.

Si se determina para diferentes temperaturas el rango de campos magnéticos para el cuál el sistema presenta un comportamiento dinámico (pico en dM/dT) es posible construir el diagrama que se muestra en la figura 2.22

Tomemos como ejemplo la curva correspondiente a 140 K. Al aumentar el campo magnético se observa un primer pico en $\frac{\partial M}{\partial H}$ para un campo de 0.017 T, asociado con

la saturación de los dominios FM presentes en la muestra. Por encima de ese campo, la fase FM se encuentra completamente alineada con el campo (FM-saturado), mientras que por debajo, el campo no llegó a hacer que la fase FM se alinee por completo (FM-no saturado). Al continuar aumentando el campo, se observa un segundo pico, que para 140 K comienza para $H = 0.92$ T y termina en $H = 1.77$ T. Mientras el campo se encuentre dentro de ese intervalo, el sistema estará en un estado “dinámico”, ya que la fase CO está siendo afectada por el campo magnético. Por encima de segundo pico, todo el orden de carga se convirtió en FM, por lo que el estado del sistema es FM homogéneo.

Dado que los estados PI y CDI no pueden ser rastreados en las mediciones de M vs. H , no se representará en este esquema al estado CDI y nos referiremos al estado PI simplemente como el estado desordenado de alta temperatura (sin tener en cuenta lo que otros autores reportan sobre la presencia de dichas fases a baja temperatura).

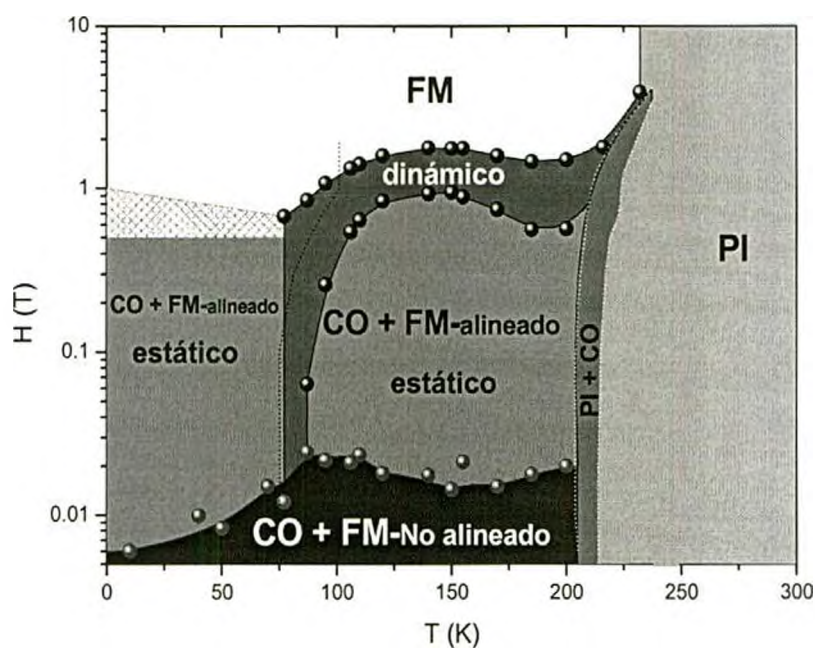


Figura 2.22: diagrama de fases para la muestra con $y = 0.3$. Por cuestiones de claridad, sólo se muestran las fases de orden de carga (CO) y ferromagnética (FM). Las líneas punteadas indican las temperaturas de transición T_{CO} , T_{C1} y T_{C2} obtenidas a partir de curvas FCC.

En el diagrama se observa que el sistema es FM homogéneo para campos por encima de 1 T aproximadamente. El comportamiento dinámico del sistema se presenta en una franja de temperaturas entre 75K y 90 K (para campos bajos) que se extiende para temperaturas entre 90 K y 200 K para campos cercanos a 1T. La presencia de la franja de bajos campos es similar a la observada en el diagrama obtenido a partir del análisis de MR_{CREC} (figura 2.20), aunque en este caso la franja que se observa es más estrecha. Esto se debe a que el tiempo durante el cuál el sistema está evolucionando es diferente en ambos casos.

Para campos muy bajos (del orden de 0.01 T) se observa una región en la cuál el campo magnético no es suficientemente intenso como para que los dominios magnéticos se alineen (región azul).

Para temperaturas por debajo de los 75 K no se observa la presencia de una transición metamagnética como para temperaturas más altas. Las curvas M vs H presentan un comportamiento similar a la de 40 K que se muestra en la figura 2.21. Sin embargo, los valores de magnetización que se obtienen se acercan a los valores de saturación teóricos para una muestra FM homogénea sólo para campos por encima de 1 T.

A partir del diagrama de la figura 2.22 es posible analizar la dependencia de los valores de magnetización con el camino recorrido en el plano H-T (figura 2.13)

En la figura 2.23 se muestra la diferencia entre la magnetización FCC y la obtenida a partir de las curvas M vs H normalizada con la primera. Esta cantidad da una idea de la magnitud de la diferencia entre los dos caminos para un determinado punto en el plano H-T.

También se marcan en esta figura las regiones de separación de fases estática y dinámica, extraída de la figura 2.22.

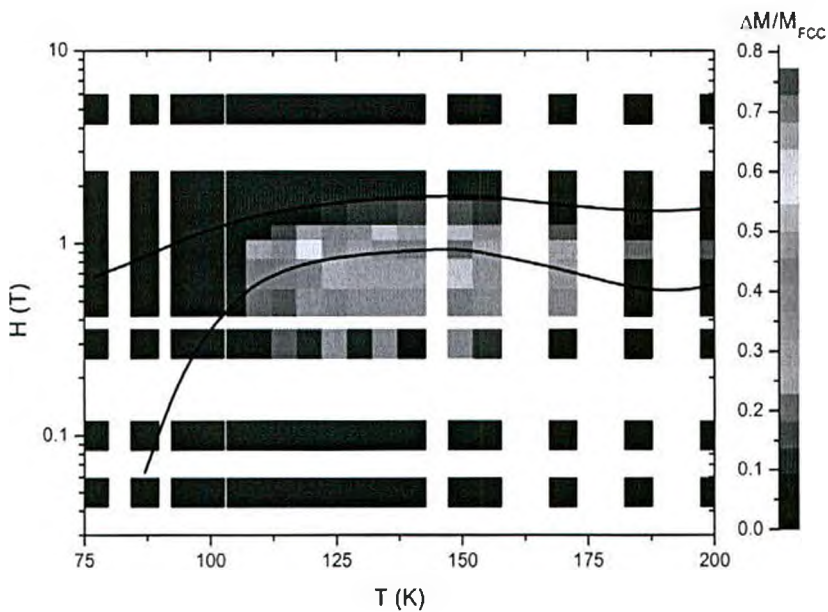


Figura 2.23: diferencia entre la magnetización en modo FCC y virgen, normalizada con la primera. Las líneas indican las regiones de separación de fases estática y dinámica presentadas en la figura 2.22.

Se puede observar que la región en la cual la diferencia es más notable es alrededor de la separación entre la región estática y dinámica.

Para comprender este resultado es necesario analizar cuál es el camino recorrido en el plano H-T al realizar una medición en cada uno de los modos, poniendo especial atención en las partes del camino en las cuales se atraviesa la región dinámica.

Tomemos como ejemplo el comportamiento, para distintos campos aplicados, a una temperatura fija de 150 K. En la figura 2.24 se representan los caminos en el plano H-T para curvas MvsH y FCC con distintos campos aplicados.

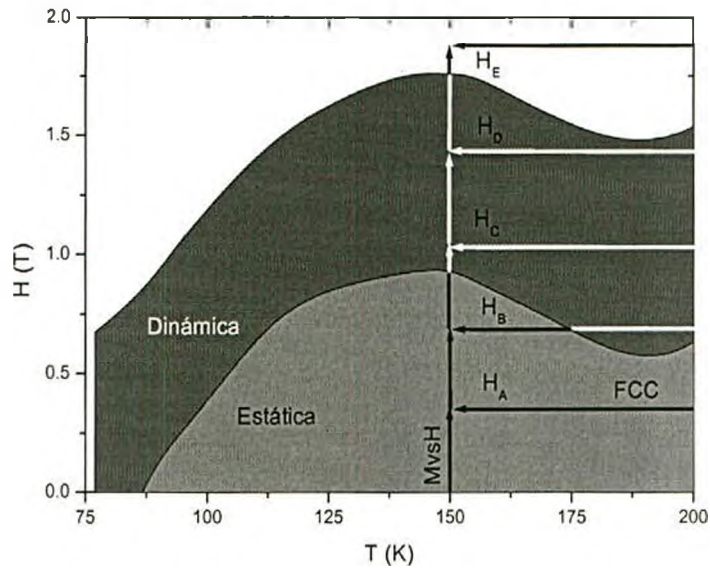


Figura 2.24: esquema de experimentos MvsH y FCC para una temperatura de 150 K y distintos campos aplicados.

Para el campo H_A , ninguno de los dos caminos atraviesa a la región dinámica, por lo que es de esperar que el estado del sistema en el punto $(150\text{K}, H_A)$ sea el mismo independientemente del camino. Los valores de $\Delta M / M_{FCC}$ de alrededor del 20 % que se observan en esta región podrían estar asociados a la diferencia de tiempos involucrados para llegar al punto (T, H) por los dos caminos. Recordemos que la denominación “estático” y “dinámico” que estamos utilizando es válida para la escala de tiempos asociada a la medición de curvas M vs H . Los tiempos involucrados en las curvas FCC pueden ser sensiblemente superiores.

Para el campo H_B por el camino de la curva MvsH no se entra en ningún momento en la región dinámica, mientras que el camino FCC la atraviesa. Por este motivo, al llegar al punto $(150\text{K}, H_B)$, el sistema tiene una cantidad de fase FM mayor en el caso FCC que en el caso de la M vs H .

En el caso de H_C , mientras que el camino FCC se encuentra en su totalidad en la región dinámica, el camino de MvsH está casi en su totalidad en la región estática, por lo que en el punto $(150\text{K}, H_C)$ la magnetización es mayor en el caso FCC que en el de M vs H . Cabe destacar que el máximo de $\Delta M / M_{FCC}$ en la figura 2.23 se encuentra justamente en el punto en el cual la totalidad de las curvas MvsH se encuentra en la región estática.

Para campos como H_D , aun dentro de la zona dinámica, el camino de M vs H atraviesa una parte mayor de dicha zona, por lo que la diferencia disminuye a medida que el campo aumenta.

Finalmente, para el caso de un campo H_E , mayor a los campos que determinan la zona dinámica la diferencia es cero. Por el camino de la curva FCC el campo hace que la transición de fases CO no se produzca, haciendo que toda la muestra sea FM por debajo de T_c , Por el camino de la M vs H, al atravesar en su totalidad la zona dinámica, el sistema aumenta la cantidad de fase FM hasta llegar a ser FM homogénea.

2.4. Conclusiones.

Comenzamos este Capítulo analizando la serie completa de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Observamos que para altas concentraciones de Pr el sistema tiene un comportamiento con una fuerte presencia del orden de carga, mientras que para baja concentración de Pr, el comportamiento es similar al de un ferromagneto homogéneo. En la región de concentraciones $0.4 > y > 0.3$ observamos que el comportamiento es diferente, caracterizado por la coexistencia de regiones CO y FM en diferentes rangos de temperatura. Al comparar los efectos de la sustitución de La por Pr con el efecto del campo magnético, observamos que al aplicar H se obtienen resultados similares a los de disminuir “y”. Esta similitud es interesante ya que las variaciones tienen orígenes muy distintos. La variación de “y” tiene efecto sobre la estructura cristalina del sistema, modificando indirectamente el estado magnético. La aplicación del campo externo, en cambio, afecta directamente al estado magnético.

Al analizar una muestra con concentración $y = 0.3$ se encontraron evidencias de que el estado del sistema al enfriar no es el de equilibrio. Esta conclusión se vio reforzada al encontrar relajaciones temporales de la magnetización y la resistividad cuando se deja al sistema evolucionar a una temperatura fija. Se observó una complementariedad entre las relajaciones de magnetización y las de resistividad, lo que permitió deducir si las relajaciones implicaban un aumento o una disminución en la cantidad de fase FM presente en el sistema.

Al analizar la dinámica del estado de separación de fases para distintos campos y temperaturas, se observó la presencia de un estado de separación de fases estática y uno de separación de fases dinámica. A partir del diagrama de esos estados fue posible explicar las diferencias en los valores de magnetización que se obtienen al realizar mediciones en modo FCC con los que se obtienen a partir de curvas M vs H.

2.5-Referencias

-
- ¹ Cheong y Hwang. Contribución para Y. Tokura, Colossal Magnetoresistance Oxides, Monographs in condensed matter Science. Gordon & Breach, London.
- ² Tomioka, Y., Tokura, Y., "Metal-insulator phenomena relevant to charge/orbital-ordering in perovskite-type manganese oxides", (1999).
- ³ Z. Jirak, S. Krupicka Z. Simsa, M. Dlouh' a, and S. Vratilav, J. Magn. Magn. Mater. 53, 153 (1985).
- ⁴ Uehara y Col, Nature 399, 560 (1999).
- ⁵ A. Yakubovskii y Col. Phys. Rev. B 62, 5337 (2000) ; A. Gerashenkoy Col., Phys. Rev. B 67, 184410 (2003); H. J. Lee y Col. Phys. Rev. B 65, 115118 (2002); S. Mercone y Col. Phys. Rev. B 68, 094422 (2003).
- ⁶ S. Okamoto y col. Physical Review B 63 104401 (2001)
- ⁷ Cheong y col., Phys. Rev. B 64, 140406 (2001)
- ⁸ Quintero y col. , Phys. B Vol 354, Issues 1-4, P16-19.
- ⁹ M. Uehara and S-W. Cheong, Europhys. Lett. 52, 674 (2000).
- ¹⁰ Gupta y col., Phys. Rev. B, 54, R15629 (1996)
- ¹¹ N. D. Mathur y P. B. Littlewood, Solid State Commun. 119, 271 (2001); K. H. Ahny Col., Nature 428, 401 (2004).
- ¹² D. I. Khomskii and K. I. Kugel, , Europhys. Lett. 55, 208 (2001); Y. Motome, y Col., Phys. Rev. Lett. 91, 167204 (2003); C. Sen, y Col., Phys. Rev. B 70, 064428 (2004)
- ¹³ Y. Imry y M. Wortys, Phys. Rev. B 19, 3580 (1979)
- ¹⁴ Wedia Wu y col, Nature Mat. 5, 881-886 (2006)
- ¹⁵ E. Dagotto, J. Burgy, and A. Moreo, Nanoscale Phase Separation in Collosal Magnetoresistance Materials: Lessons for the Cuprates? Springer-Verlag, New York, (2002)
- ¹⁶ S. B. Roy y Col, Phys. Rev. Lett. 92, 147203 (2004)
- ¹⁷ J. D. Moore y Col., Phys. Rev. B 73, 144426 (2006)
- ¹⁸ K. Sengupta y E. V. Sampathkumaran, Phys. Rev. B 73, 020406 (2006)
- ¹⁹ M. A. Manekar y Col., Phys Rev B. 64, 104416 (2001); M.K. Chattopadhyay y Col., Phys Rev. B 70, 214421 (2004); K. J. Singh y Col., Phys. Rev. B 65, 094419 (2002); P. Kumar y Col., Phys Rev. B 73, 184435 (2006)
- ²⁰ L. Ghivelder y F. Parisi, Phys. Rev. B 71, 224416 (2005)
- ²¹ A. Sharma y Col., Phys. Rev. B 71, 224416 (2005)
- ²² P. A. Sharma y col., Phys. Rev. B 71, 224416 (2005).
- ²³ F. Rivadulla y Col., Rev. Lett. 93, 167206 (2004).; R. Mathieu, y Col. Phys. Rev. Lett. 93, 227202 (2004).
- ²⁴ B. I. Shklovskii and A. L. Elfros, Electronic Properties of Doped Semiconductors Springer-Verlag, Berlin, (1984).
- ²⁵ S Brawer, Relaxation in Viscous Liquids and Glasses (The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985)

3-El estado de equilibrio.

3.1-Introducción

Hasta ahora hemos podido distinguir distintos rangos de campos magnéticos y temperaturas para los cuales la separación de fases presenta comportamientos notablemente distintos, a los que hemos llamado dinámico y estático, de acuerdo a si estos muestran o no una evolución con el tiempo. La presencia de dicha evolución temporal está indicando que el sistema se encuentra fuera de su estado de equilibrio termodinámico y evoluciona hacia este. Pero la ausencia de dicha evolución no garantiza que el sistema se encuentre en equilibrio. Como vimos, el comportamiento dinámico del sistema está muy relacionado con el tiempo característico de las mediciones que se realicen. Un ejemplo claro de esto lo hemos podido observar al determinar las regiones estática y dinámica a partir de curvas M vs H (cuyo tiempo característico es 50 segundos) y compararlas con los resultados obtenidos en experimentos con tiempos característicos del orden de algunos minutos.

Para encontrar el estado de equilibrio del sistema, va a ser preciso encontrar un experimento en el cual el tiempo característico de las mediciones no juegue un papel importante, al menos en el resultado. Es por eso que intentar determinar el estado de equilibrio a partir de coeficientes de relajaciones temporales no va a ser posible, ya que en los valores de dichos coeficientes va a estar contenida la escala temporal que se está usando.

Para encontrar el estado de equilibrio del sistema, vamos a valernos de la posibilidad de hacer crecer la cantidad de fase FM del sistema mediante la aplicación de un campo magnético. Debido a que no disponemos de una forma de hacer disminuir la cantidad de fase FM en el sistema, vamos a limitarnos únicamente la región en la cual la cantidad de fase FM a la que se llega enfriando con campo cero es menor que la de equilibrio. De acuerdo a las mediciones de S_R y S_M que se mostraron más arriba, sabemos que esto sucede para temperaturas por debajo de $T = 120$ K.

3.2-El campo umbral.

Analizaremos con un poco más de cuidado el experimento que se mostró en la Figura 2.16. En dicho experimento, el sistema fue llevado a una cierta temperatura sin aplicarle ningún campo magnético. Una vez que se encontró en dicha temperatura, se aplicó un campo magnético durante 5 minutos y luego se lo apagó. Al aplicar el campo magnético, la fracción de equilibrio del sistema (que depende de H) crece, por lo que la diferencia entre la fracción presente (f) y la de equilibrio (f_{eq}) aumenta, haciendo que la velocidad de la relajación aumente. Al apagar el campo, puede observarse que la resistencia que se obtienen (a campo cero) es menor que la que se tenía antes de que el campo se aplicara. Esta diferencia se debía a que f había crecido. Expresamos antes a la evolución temporal de f con la expresión

$$f(t) = f_0 + \tilde{S}(H, t)$$

Anteriormente analizamos el experimento bajo la aproximación de que, mientras el campo no estaba siendo aplicado, el sistema no relajaba ($\tilde{S}(H = 0, t) \approx 0$). Si bien la relajación es muy lenta, en comparación con la que se obtiene al aplicar el campo, nos puede dar un indicio del estado del sistema (con respecto al estado de equilibrio), por lo que en este caso no vamos a considerar esta aproximación.

Supongamos que al enfriar el sistema hasta la temperatura en la cual se quiere realizar el experimento, este llega con una fracción FM f_0 menor que f_{eq} . Si dejamos evolucionar al sistema a lo largo del tiempo, éste va a hacer crecer f para llegar a f_{eq} .

Si se aplica un campo H_1 durante unos minutos y luego se lo apaga, f va a haber crecido mucho más rápidamente que cuando no había campo, por lo que el sistema va a estar con una cantidad f_1 . Si $f_1 < f_{eq}$, la evolución temporal del sistema continuará siendo en el sentido de hacer crecer f para alcanzar a f_{eq} .

Si se repite el procedimiento anterior, pero para campos cada vez más intensos, puede suceder que para algún campo el sistema alcance a la fracción de equilibrio y que inclusive la supere.

Si después de aplicar un campo H_i , se llega a un estado en el cual $f_i > f_{eq}$, el sistema evolucionará en el sentido contrario, tratando de eliminar el exceso de fase FM para llegar a la fracción de equilibrio. Como resultado se obtendrá una evolución temporal

que vaya en sentido inverso a las anteriores. En la Figura 2.27 se muestra este experimento para una temperatura de 110 K. Dentro del gráfico se muestran ampliadas las relajaciones a campo cero.

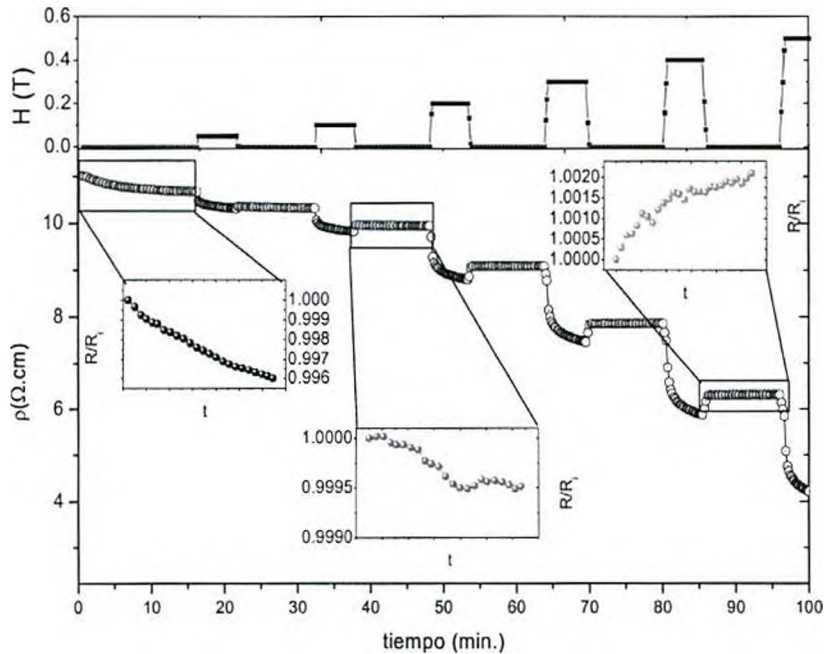


Figura 3.1: experimento para determinar el campo umbral para una temperatura de 110K. En el panel superior se muestra el campo magnético aplicado. En el inferior la resistividad en función del tiempo, con ampliaciones para algunas relajaciones a campo cero.

Si al aplicar un campo H_i el sistema se encuentra por encima del equilibrio, mientras que si se aplica un campo H_{i-1} el sistema se encuentra por debajo del equilibrio, se puede pensar que existe un campo H_{um} que se encuentra entre estos dos que llevará al sistema al equilibrio. Es importante en este punto aclarar que estado de equilibrio al que nos estamos refiriendo es el de campo cero, ya que la determinación H_{um} se está realizando a partir de analizar las relajaciones temporales a campo cero.

Para determinar con mayor precisión el campo umbral, se calculó la viscosidad resistiva S_R para cada uno de los tramos en los cuales el sistema relaja a campo cero. Si se grafican estos valores en función del campo aplicado, se obtienen curvas como las que se muestran en la Figura 3.2, para el experimento a $T = 110$ K.

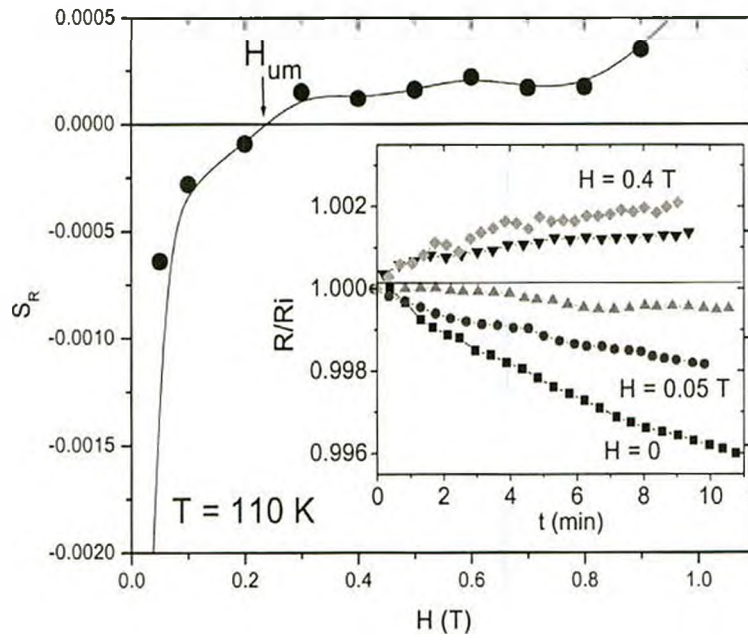


Figura 3.2: Viscosidad resistiva (S_R) como función del campo magnético aplicado para una temperatura de 110 K. En el inset se muestran las relajaciones temporales a partir de las cuales se obtuvo S_R .

Para obtener cómo es la dependencia del campo umbral con la temperatura es preciso repetir este mismo análisis para experimentos a diferentes temperaturas. El resultado puede verse en la Figura 3.3, en la cual se muestra la dependencia del campo umbral con la temperatura.

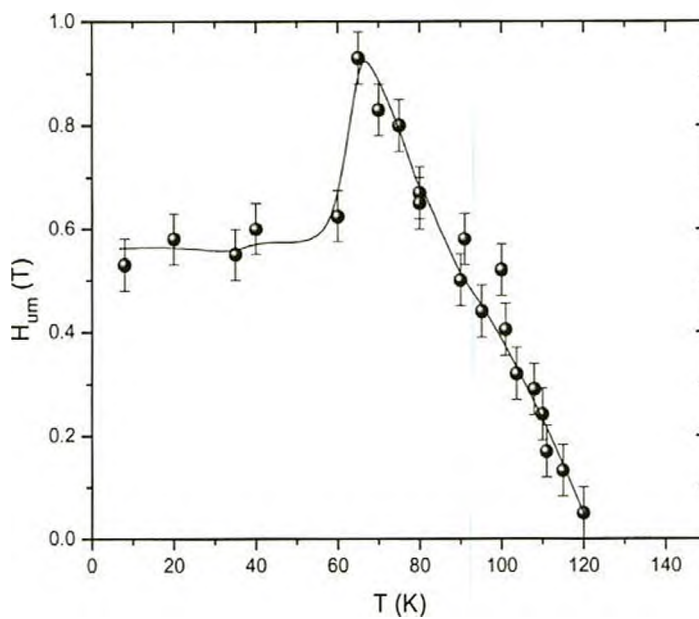


Figura 3.3: campo umbral como función de la temperatura.

En primer lugar se puede apreciar un comportamiento prácticamente lineal para temperaturas entre 60 K y 120 K, con valores cercanos a cero para esta última. Esto coincide con los resultados obtenidos para S_R y S_M en las relajaciones a campo cero, ya que también está indicando que el sistema se encuentra prácticamente en el equilibrio y con un pequeño campo magnético es suficiente para alcanzar f_{eq} . Por debajo de 60 K podemos observar que H_{um} se mantiene prácticamente constante, dando un valor de alrededor de 0.6 T.

A continuación intentaremos, a partir de la dependencia de H_{um} determinar cual es la dependencia de la fracción de equilibrio.

3.3-Fracción de equilibrio

En la sección anterior definimos H_{um} como el campo necesario para llevar al sistema al estado de equilibrio. Este resultado puede ser utilizado para calcular la fracción de equilibrio del sistema en función de la temperatura.

Utilizaremos dos métodos diferentes para realizar el cálculo.

Para el primer método vamos a utilizar, además del valor de H_{um} , una curva M vs H , lo que nos será útil para descontar el efecto de alineamiento de la fase FM.

Vamos a definir

$$f_{eq} = \frac{M(f_{eq}, H_{um})}{M(f=1, H_{um})}$$

A partir de la dependencia de H_{um} con la temperatura, vamos a determinar la fracción FM de equilibrio del sistema.

Para obtener $M(f=1, H_{um})$ podemos hacer una curva M vs H hasta un campo en el cual el sistema se vuelve homogéneo y tomar el valor de la magnetización cuando el campo está bajando. En la Figura 3.4 se muestran en una curva M vs H a 110 K estos valores.

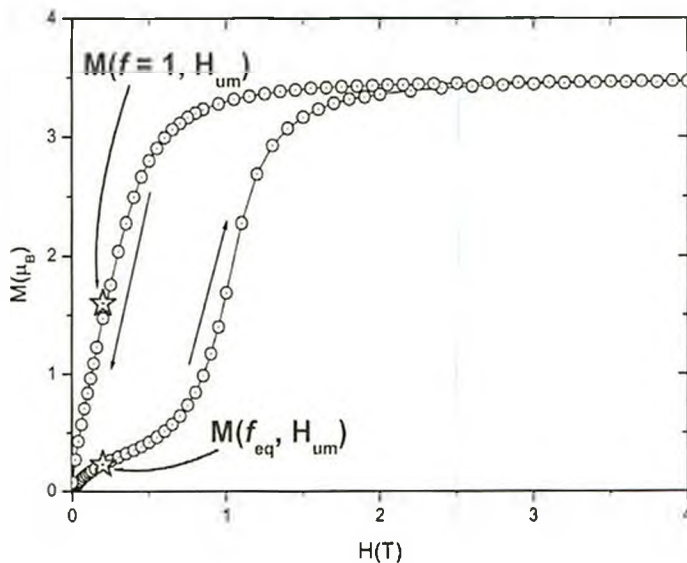


Figura 3.4: curva M vs H a 110 K. Se indican los valores de magnetización que se utilizaron para calcular la fracción FM de equilibrio.

Finalmente, se puede llegar a la forma de f_{eq} que se muestra en la Figura 3.5 con símbolos rojos.

El otro método para el cálculo de la fracción de equilibrio utiliza la teoría de medio efectivo (TME) (ver apéndice A). Esta teoría es utilizada en sistemas binarios en los cuales las fases que lo componen tienen distintas resistividades y permite calcular la fracción relativa de cada una de las fases a partir de la resistividad de la mezcla y de las fases que la componen. En nuestro caso, la resistividad de la fase metálica será la de una muestra con poco Pr mientras que la de la fase aislante será la de una muestra con mucho Pr.

Si se toma la resistividad de la muestra luego de que ésta fue llevada al equilibrio mediante la aplicación del campo umbral, es posible calcular f_{eq} .

Es preciso tener en cuenta que los resultados obtenidos con este método son fuertemente dependientes de los valores de las resistividades de las distintas fases.

En la Figura 3.5 se muestran los resultados de la fracción de equilibrio calculado por este método con símbolos verdes. En dicha Figura, además de f_{eq} se muestra la fracción f obtenida a partir de una curva de magnetización FCC con un campo aplicado de 60 Oe. Debido a que el campo magnético que se aplicó fue bajo, se puede pensar que dicha curva corresponde a la curva de campo cero.

Se observa un comportamiento similar entre los resultados obtenidos por los dos métodos.

En el caso de la fracción de equilibrio calculada a partir de las curvas M vs H se observa un aumento más abrupto que en el otro caso, pero ambas curvas coinciden en la temperatura en la cual se observa el aumento. También coinciden en que, para temperaturas alrededor de los 80 K, la diferencia entre la fracción de equilibrio y la fracción de campo cero es la máxima. El hecho de que esta diferencia sea máxima a esa temperatura coincide con el máximo obtenido en las curvas de S_R y S_M , ya que es en ese rango de temperaturas en donde el sistema se encuentra más lejos del equilibrio.

Para temperaturas alrededor de 120 K, la diferencia entre f y f_{eq} es pequeña en comparación con otras temperaturas. Esto explica que S sea 0 para $T = 120$ K y también explica la fuerte dependencia con la escala temporal del experimento que se ve en esta zona. Recordemos que en ese rango de temperaturas es en el cual la división entre separación de fases estática y dinámica no es la misma para los datos obtenidos a

partir de las curvas M vs H que para otros experimentos con tiempos característicos mas largos.

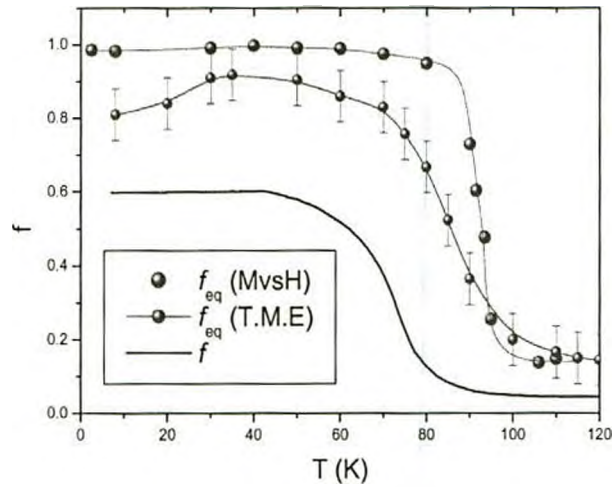


Figura 3.5: fracción FM de equilibrio en función de la temperatura medida a partir de curvas M vs H (rojo) y utilizando teoría de medio efectivo (verde). La línea azul corresponde a la fracción FM obtenida a partir de una medida de magnetización a 60 Oe.

Para temperaturas por debajo de 30 K, la fracción obtenida por TME presenta una disminución que no se observa en los datos obtenidos por M vs H . Esto podría ser una diferencia debida al comportamiento de las curvas límite utilizadas en TME para realizar los cálculos.

3.4-Conclusiones.

Al realizar relajaciones temporales para la magnetización y la resistividad (a campo cero) en el compuesto LPCMO (0.3) se observó una fuerte dependencia de éstas con la temperatura. En particular se hizo evidente que por debajo de 120 K el sistema evoluciona temporalmente incrementando su fracción de fase FM (f). Esto indica que el estado de equilibrio del sistema a campo ceros es, en ese rango de temperaturas, uno que contiene una mayor cantidad de fase FM. Esto, junto con la posibilidad de hacer crecer la fase FM aplicando un campo magnético, permitió calcular la fracción de equilibrio del sistema (por debajo de 120 K). Para esto se estudió el signo de las relajaciones temporales luego de aplicar un campo magnético y apagarlo. Con esto se logró calcular el campo umbral (H_{um}), siendo éste campo el necesario para llevar al sistema al equilibrio. Se pudo calcular la fracción FM de equilibrio con dos métodos distintos, uno a partir de curvas $MvsH$ y el otro utilizando una teoría de medio efectivo. Con esto concluimos que el estado de equilibrio del sistema a baja temperatura es homogéneo ferromagnético. La forma funcional de $f_{cq}(T)$ es similar a la obtenida por Sacanell y col.¹ a partir de medidas de calor específico en el compuesto LPCMO (0.4), solo que en ese caso el estado de equilibrio a campo cero es homogéneo sólo para temperaturas menores a 10 K. Sin embargo, al calcular el estado de equilibrio con campo magnético aplicado se observa que el estado homogéneo se da para temperaturas más altas. Dada la similitud que se mostró en el Capítulo 2 entre la aplicación del campo magnético y la disminución de “ y ”, es posible considerar que el estado de equilibrio a campo cero para $y = 0.3$ sea equivalente al del compuesto con $y = 0.4$ con algún campo aplicado.

Comparando la fracción de equilibrio con la correspondiente al sistema enfriado a campo cero, se observó que la máxima diferencia entre estas se da alrededor de los 80 K, coincidiendo con la temperatura en la cual se presenta la región dinámica a campo cero. Con este resultado se muestra que el estado del sistema está fuertemente dominado por la diferencia entre la fracción de equilibrio y la fracción actual de fase FM. La dinámica de las fases tiene una importancia enorme en el comportamiento del sistema, inclusive en propiedades que no parecen estar relacionadas con dependencias temporales, como por ejemplo la magnetorresistencia.

3.5.Referencias.

¹ Sacanell y col., Phys. Rev. B 73, 014403 (2006)

4-Calentamiento local por corrientes altas

4.1 Introducción

Entre los muchos detalles a tener en cuenta a la hora de realizar mediciones de transporte eléctrico, la corriente de medición es uno de los más importantes. Sin embargo, al presentar estos resultados, es muy común que este detalle se omita. Esta omisión no es grave si se tiene la precaución de limitar la corriente de modo tal que la potencia disipada por efecto Joule no supere una cierta potencia máxima (P_{MAX}). De esta manera se garantiza que la temperatura de la muestra no cambia debido a la aplicación de la corriente. En mediciones en las cuales la resistencia del material que se está midiendo puede variar órdenes de magnitud, como en el caso de las manganitas, las mediciones suelen hacerse variando la corriente de acuerdo a la resistencia, para encontrar un compromiso entre la disipación y la resolución de los instrumentos de medición, intentando mantener la corriente lo más alta posible dentro del rango de potencias “bajas” ($P < P_{MAX}$).

La determinación de P_{MAX} depende de las características de la medición, del tamaño y anclaje térmico de la muestra, si ésta se encuentra o no en vacío, de la temperatura, de la duración de la medición, etc.

Para el estudio de ciertos fenómenos (p. ej, curvas de corriente vs tensión para altas corrientes), puede que sea necesario que la potencia disipada supere a la P_{MAX} , dando origen a resultados que muchas veces son resultados de calentamiento por efecto Joule más que del fenómeno que se desea estudiar.

En manganitas se realizan muchos trabajos en los cuales el objetivo es estudiar cómo afecta a la separación de fases la aplicación de diversos estímulos externos, como presión hidrostática¹, ciclados térmicos², irradiación con rayos X³ y laser⁴, y campo eléctrico^{5 6 7 8 9 10 11}. Para este último caso, muchos autores llegan a la conclusión de que el estado de orden de carga puede ser desestabilizado mediante la aplicación de un campo eléctrico intenso, pero sólo en algunos casos se menciona el calentamiento por efecto Joule. Sacanell y col. realizaron un estudio profundo de este fenómeno en una muestra de la familia de LPCMO ($y = 0.34$), llegando a la conclusión de que no es posible ignorar los efectos de calentamiento.

En este Capítulo mostraré un ejemplo de los artificios que puede introducir la disipación por efecto Joule cuando se aplican corrientes altas y que, eventualmente, pueden oscurecer la interpretación de los resultados experimentales.

Este Capítulo también servirá para anticipar la discusión a presentar en el Capítulo 5, en el cuál, al estudiar el efecto de cambio de resistencia por aplicación de pulsos eléctricos, va a ser necesario abandonar el rango de potencias bajas.

4.2 La muestra LaNd

En el Capítulo 2 analizamos en detalle el sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. En este sistema, al variar la proporción relativa de Pr y La, sólo cambian las propiedades estructurales del sistema, ya que tanto el Pr como el La tienen la misma valencia. Así, al variar “y” lo que está variando es el radio medio del sitio A de la estructura perovskita.

El sistema $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ presenta un comportamiento similar al de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, ya que el Nd tiene la misma valencia que el Pr y el La. La diferencia aparece en el radio ionico, ya que el Nd es más chico, por lo que al variar “y” también se estará variando el radio ionico del sitio A, pero de una manera más pronunciada.

En la Figura 4.1 se muestran los parámetros de red a temperatura ambiente en función de la concentración, para ambos sistemas.

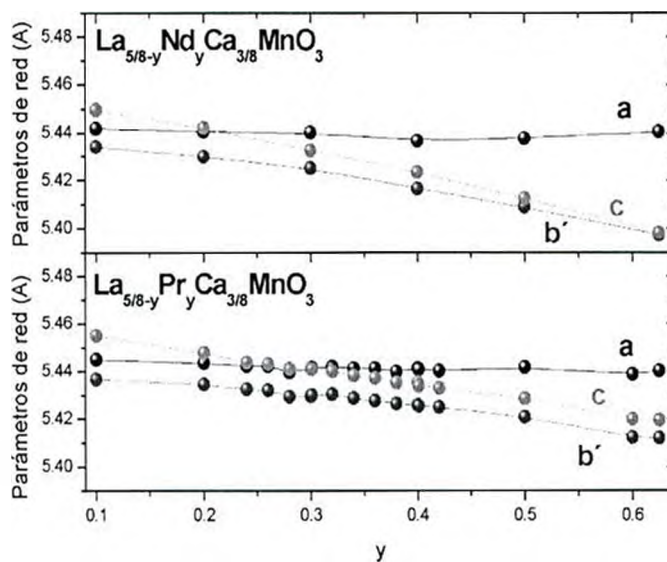


Figura 4.1: parámetros de red (a temperatura ambiente) en función de la concentración para la serie $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, en el grupo espacial PNMA. El parámetro b' es $b/\sqrt{2}$

Se puede observar que ambos sistemas presentan comportamientos similares, levemente desplazados en la concentración.

Las similitudes entre ambos sistemas también se pueden apreciar en las mediciones de magnetización. En la Figura 4.2 se muestran mediciones de magnetización en modo FC para un campo de 0.2 T en ambos sistemas.

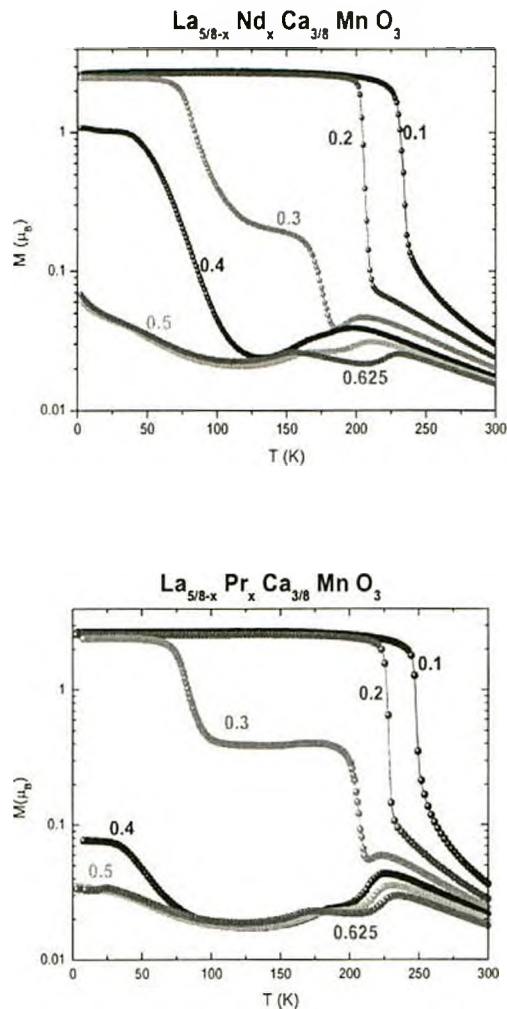


Figura 4.2: magnetización en función de la temperatura para los sistemas $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ para un campo de 0.2 T en modo FC.

Podemos ver que para ambos sistemas, las muestras con menor “y” presentan un comportamiento similar al de un sistema ferromagnético homogéneo, mientras que las que tienen mayor “y” son tipo antiferromagnéticas. En la región de concentraciones intermedias, los dos sistemas presentan un comportamiento similar, con un aumento de la magnetización escalonado. El primer aumento se produce para temperaturas alrededor de los 200 K y el segundo para temperaturas alrededor de los 100 K. También se observan ciertas diferencias entre muestras con igual “y” de Pr y Nd.

En la Figura 4.3 se muestran curvas de magnetización FCC (con un campo de 0.2 T) y resistividad (a campo cero) para muestras de Pr = 0.3 y Nd = 0.3.

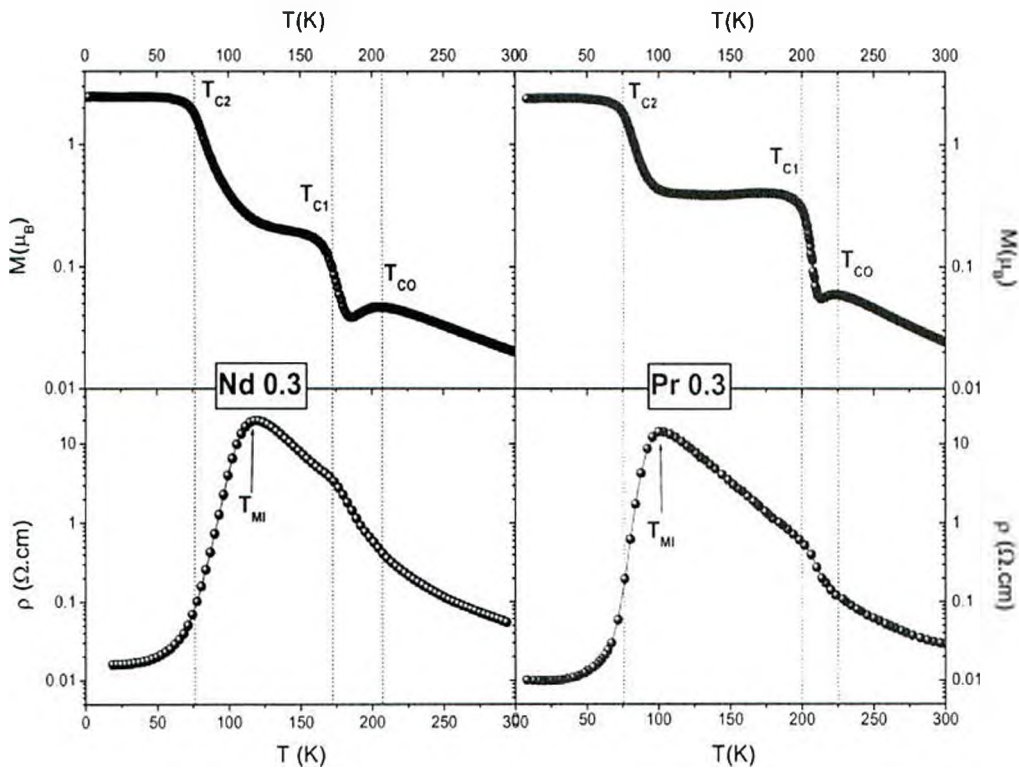


Figura 4.3: curvas de magnetización (FCC, con campo 0.2 T) y resistividad (campo 0) para las muestras $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{5/8-y}\text{Nd}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con $y=0.3$.

Vemos que en ambos casos el comportamiento de la magnetización y la resistividad es similar, a menos de algunas diferencias en la temperatura en las cuales se evidencian las transiciones de fase.

Para alta temperatura ambos sistemas son paramagnéticos aislantes hasta llegar a T_{CO} en donde el aumento de la pendiente de ρ y el pico en M indican la aparición de la fase CO. Unos grados más abajo, el aumento de M y el cambio de pendiente de ρ indican la aparición de la fase FM a la temperatura T_{C1} . Los bajos valores de M obtenidos en ambos casos indican que el sistema no es puramente FM, sino que hay separación de fases. El comportamiento aislante de la resistividad indica que la cantidad de fase FM está por debajo del umbral de percolación. Este umbral es superado a la temperatura de transición metal-aislante T_{MI} , a partir de la cual la pendiente de la resistividad pasa de ser aislante a ser metálica. Esta temperatura coincide con el comienzo del aumento de la magnetización.

Para temperaturas por debajo de T_{C2} ambos sistemas tienen el mismo comportamiento, obteniéndose valores de magnetización que indican que el sistema es mayormente FM.

Podemos concluir de esta comparación que el comportamiento del sistema con Nd va a ser muy similar al del sistema con Pr que estudiamos en profundidad en el Capítulo 2 y el Capítulo 3.

4.3 Corrientes altas en LaNd0.3

4.3.1: Descripción del experimento.

En este experimento vamos a estudiar los efectos del calentamiento por efecto Joule al aplicar corrientes altas. Para esto vamos a analizar una medición atípica sobre una muestra de LaNd 03.

En primer lugar se enfrió a la muestra desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 105 K sin campo aplicado. La elección de la temperatura se debió a que es en donde la resistividad muestra mayores variaciones con la temperatura.

Una vez que se estabilizó la temperatura, se aplicó un campo de 0.65 T durante un tiempo del orden de los 15 minutos. De esta manera se incrementó la cantidad de fase FM en el sistema hasta llevarlo cerca de la fracción de equilibrio para esa temperatura.

En toda esta etapa, la corriente de medición fue tal que la potencia disipada no superara una $P_{MAX} = 10^{-5}$ W, que es el criterio que en general adoptamos cuando utilizamos ese equipo de medición.

En la Figura 4.4 se muestra dicha parte del experimento.

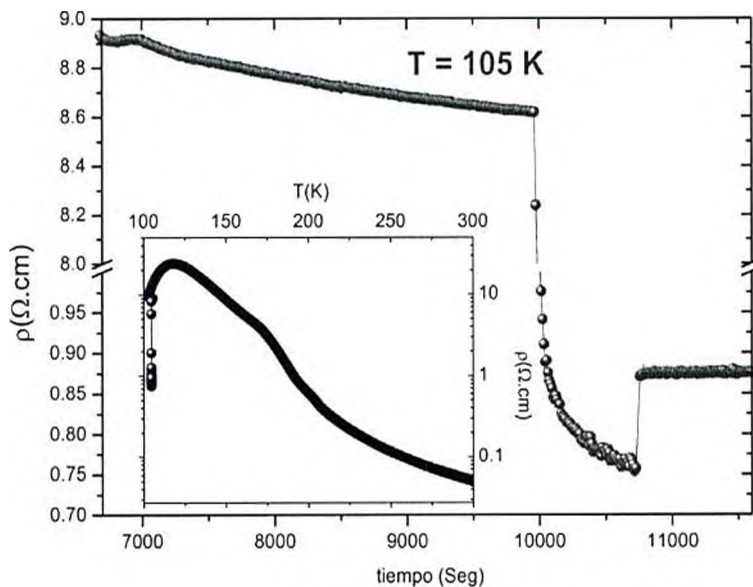


Figura 4.4: resistividad en función del tiempo para LaNd 0.3 a una temperatura de 105 K. Para $t = 10000$ seg. Se aplicó un campo magnético de 0.65 T durante 13 minutos. En el inset se muestra el enfriamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta $T = 105 \text{ K}$.

Se puede apreciar que, al aplicar el campo magnético, la resistividad del sistema pasó de $8.7 \Omega \cdot \text{cm}$ antes de aplicar el campo a $0.87 \Omega \cdot \text{cm}$ cuando el campo fue apagado. Esta

diferencia se debe al crecimiento de la cantidad de fase FM presente en la muestra durante la aplicación del campo. También se aprecia una relajación temporal importante antes de aplicar el campo que no se observa después, lo que indica que la cantidad de fase FM en el sistema después de aplicar el campo es más cercana a la fracción de equilibrio para dicha temperatura.

La corriente de medición, luego de que se apagara el campo magnético fue de 0.1 mA, dando una potencia disipada de 10^{-7} W, que se encuentra por debajo de la P_{MAX} establecida. Hasta este momento no se hizo más que poner al sistema cerca de la fracción de equilibrio a una temperatura de 105 K. A partir de ahora comienza el análisis del calentamiento por efecto Joule.

Aplicamos una corriente de 10 mA durante 10 segundos y luego continuamos midiendo con 0.1mA. En la Figura 4.5 se muestra esta etapa del experimento.

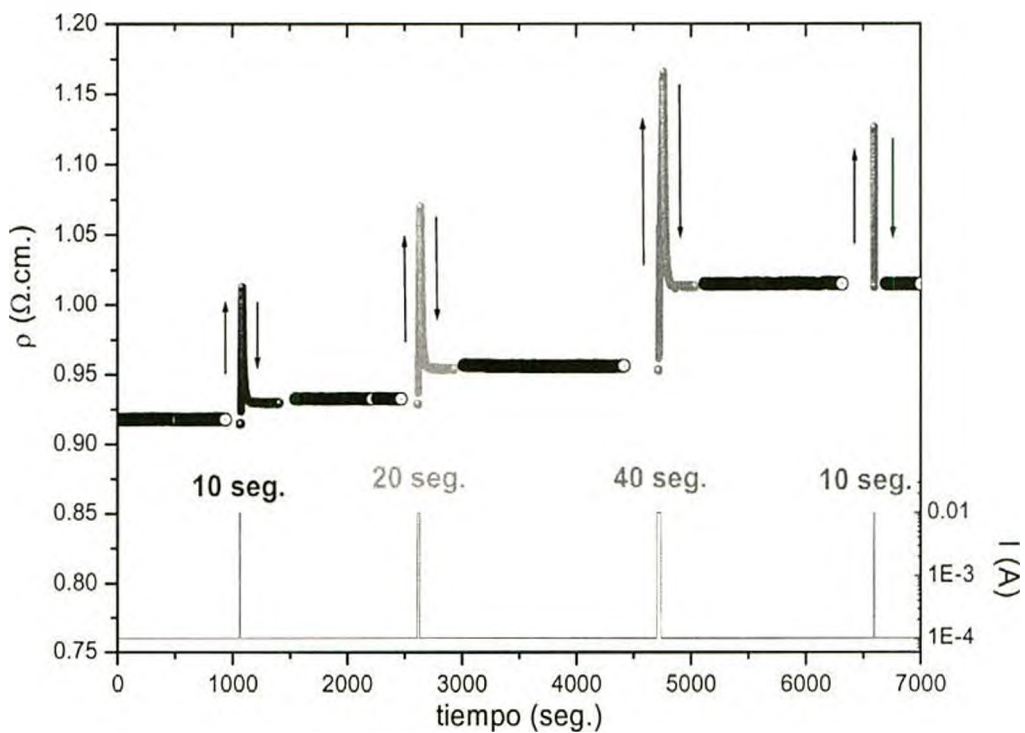


Figura 4.5: resistividad en función del tiempo para la muestra a una temperatura de 105 K. Abajo se muestra la corriente que se aplica.

Se pueden observar dos efectos distintos. Por un lado, se observa en todos los casos que, al aplicar la corriente de 10 mA, la muestra aumenta su resistividad muy

rápidamente. Al apagar la corriente, la resistividad relaja hasta llegar a estabilizarse en algún valor de resistencia luego de algunos segundos.

Los valores en los cuales la resistividad se estabiliza presentan un comportamiento particular. Luego de aplicar la corriente durante 10 segundos, el valor de resistividad en el cual se estabiliza es mayor al que tenía antes de aplicar la corriente. Al repetir la experiencia pero aplicando la corriente durante 20 segundos, la resistividad vuelve a aumentar, de la misma manera que sucede al aplicarla durante 40 segundos.

Pero, cuando la corriente vuelve a aplicarse durante 10 segundos, la resistividad se estabiliza en el mismo valor que tenía antes de que se aplicara la corriente. Lo mismo sucede cuando se la aplica durante 20 segundos.

Para estudiar con mayor detalle el comportamiento de la resistividad mientras se está aplicando la corriente alta, en la Figura 4.6 se muestran las dependencias temporales de ρ en una escala de tiempo ampliada, mientras la corriente alta se encuentra aplicada.

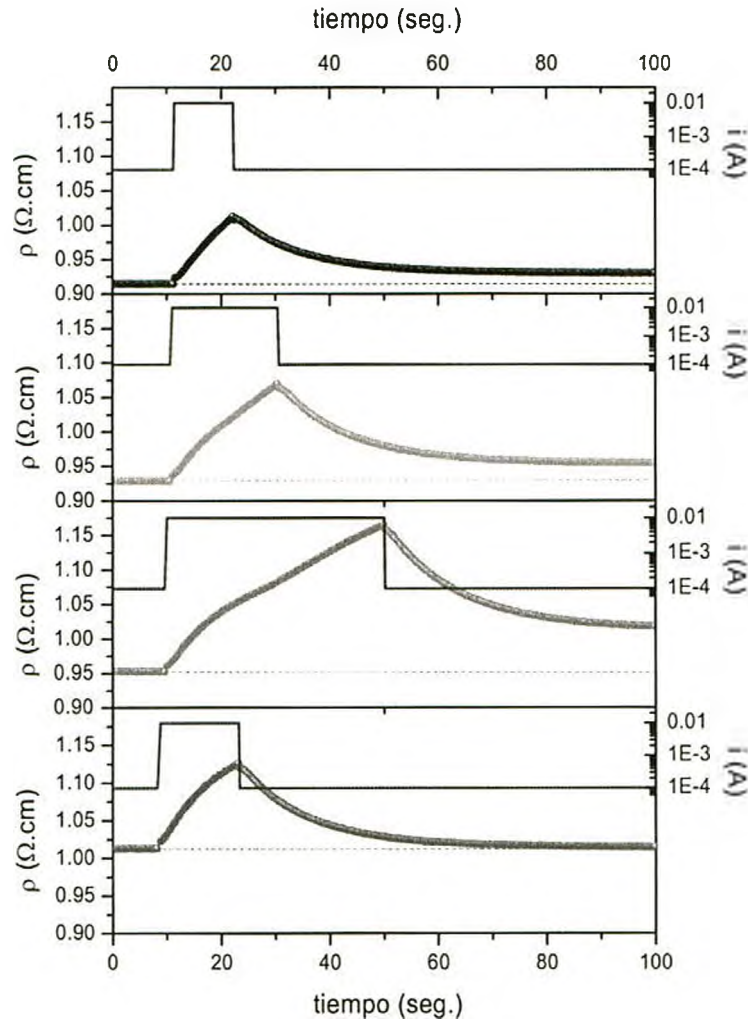


Figura 4.6: resistividad en función del tiempo durante la aplicación de una corriente de 10 mA. durante distintos intervalos de tiempo. De arriba hacia abajo corresponden a tiempos de 10 seg., 20 seg., 40 seg. y 10 seg. mostradas en la Figura 4.5.

Se puede ver que mientras la corriente de 10 mA. es aplicada la resistividad aumenta con una velocidad que disminuye a medida que pasa el tiempo. Al bajar la corriente se observa un descenso de la resistividad, tendiendo a un valor que es mayor al que tenía antes de que se aplicara la corriente, en los tres primeros casos.

En el último caso, el comportamiento es el mismo, sólo que la resistividad recupera el valor que tenía antes de que los 10 mA fueran aplicados.

En todos los casos se pudo observar que las curvas de resistividad luego de disminuir la corriente pueden ser ajustadas por una función exponencial del tipo e^{-t/t_0} con un t_0 de alrededor de 13 segundos en todos los casos.

A continuación analizaremos cuál fue el papel de la corriente en este experimento.

4.3.2: Calentamiento por efecto Joule.

Cuando se aplica la corriente de 10 mA sobre la muestra, hay una disipación de calor a través de los contactos eléctricos conectados sobre la muestra. Dado que ésta se encuentra en vacío, podemos pensar que todo el calor que entregan los contactos es recibido por la muestra, lo que hace que ésta aumente su temperatura.

Durante el tiempo en el cuál la corriente alta se encuentra aplicada, el valor de resistencia cambia alrededor del 10 %. Si se considera que la potencia disipada sobre la muestra no cambia significativamente (recordemos que $P=i^2.R$), es posible considerar que el calor absorbido por la muestra es $Q \approx \bar{P}.\Delta t$.

Por otro lado, la variación de temperatura sobre la muestra es proporcional al calor absorbido, por lo que $\Delta T \propto \Delta t$. Esto significa que, al aplicar la corriente alta se produce un calentamiento que es regulado por el tiempo durante el cual la corriente está circulando.

Una vez que la corriente se apaga, la muestra se encuentra a una temperatura T_J mayor que la temperatura del portamuestras T_P . Si se deja evolucionar el tiempo se observará que la muestra va a disminuir su temperatura hasta llegar a la temperatura del portamuestras.

La evolución temporal de la temperatura puede estimarse como

$$T(t)=T_P - (T_P - T_J)e^{-t\frac{h a}{\delta C}}$$

donde C es el calor específico de la muestra, δ su densidad, a el cociente entre la superficie y el volumen de la muestra y h un factor asociado con la calidad del contacto térmico entre la muestra y el portamuestras.

Si se considera que en el rango de temperaturas en las que se produce el calentamiento la resistividad es proporcional a la temperatura, es posible relacionar a la relajación obtenida al apagar la corriente alta con el proceso de enfriamiento de la muestra. El hecho de que la constante de tiempo asociada sea la misma en todos los casos, refuerza esta hipótesis, ya que la relajación de la temperatura depende de cantidades asociadas con la muestra y el contacto térmico de ésta con el portamuestras.

Ahora analizaremos cómo el calentamiento producido por efecto Joule es responsable de las diferencias obtenidas en la resistividad. En la Figura 4.7 se muestra un esquema de lo que sucede durante el calentamiento.

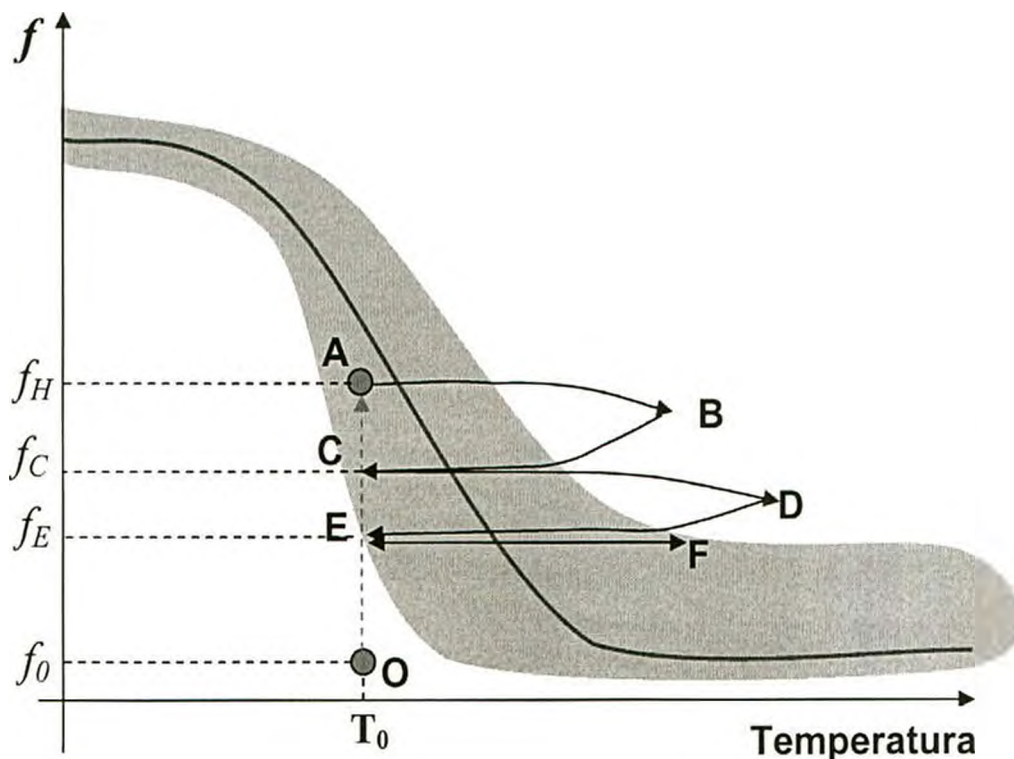


Figura 4.7: esquema del experimento en un diagrama de fracción FM en función de la temperatura. La línea roja indica la fracción de equilibrio y la franja celeste muestra la zona “estática”, en la cual el sistema no presenta relajaciones.

Al enfriar con campo cero hasta la temperatura T_0 , el sistema llega con una fracción de fase FM f_0 . La relajación temporal que se observa en la resistividad indica que f_0 es menor que la fracción de equilibrio para dicha temperatura. Este estado se representa con el punto “O”.

Al aplicar el campo magnético, la fracción FM aumenta hasta llegar a un valor f_H que se encuentra más cerca de la fracción de equilibrio, como lo indica la ausencia de relajaciones temporales (en la escala de tiempos en la que se midió). En el esquema, este estado se representa con el punto “A”.

Al aplicar la corriente de 10mA, la muestra se calienta (entre los puntos A y B), llegando en algún momento a salir de la zona “estática” en la cual no se observan relajaciones temporales (en tiempos del orden de las decenas de segundos), representada en el esquema como una franja alrededor de la fracción de equilibrio. Al salir de la zona estática, el sistema relaja, pero tratando de alcanzar la fracción de equilibrio de la temperatura en la que se encuentra (que es menor que la fracción f_H). Cuando se

apaga la corriente comienza el enfriamiento de la muestra (entre los puntos B y C) hasta que esta entra en la zona estática y deja de relajarse.

Si se comparan las fracciones FM del sistema entre los puntos A y C, se observa que en este último caso la fracción es menor, por lo que $\rho_A < \rho_C$.

Al volver a aplicar la corriente durante más tiempo, se repite el mismo proceso, pero el sistema llega a una temperatura mayor que en el caso anterior (entre C y D). Como la fracción FM volvió a disminuir, se obtiene que $\rho_C < \rho_E$.

Cuando se vuelve a aplicar la corriente durante un tiempo más corto, se observa que la resistividad no cambia al apagarla debido a que si bien la temperatura del sistema cambió la misma cantidad que en el primer caso, no se alcanza una temperatura suficientemente alta como para abandonar la zona estática.

Las cantidades de fase FM involucradas en el experimento pueden ser calculadas utilizando teoría de medio efectivo (ver apéndice A). Al hacer este cálculo se obtiene que la fracción antes de aplicar el campo es de 0.196 y luego de aplicarlo llega a 0.247. Al final del experimento, la fracción es de 0.241 (después de aplicar la corriente durante 60 segundos). Si bien esta variación es pequeña, para la temperatura en la que se realizó el experimento es suficiente como para explicar los resultados.

En la Figura 4.8 se muestran los valores de resistividad (calculada por teoría de medio efectivo) en función de la temperatura para diferentes fracciones FM.

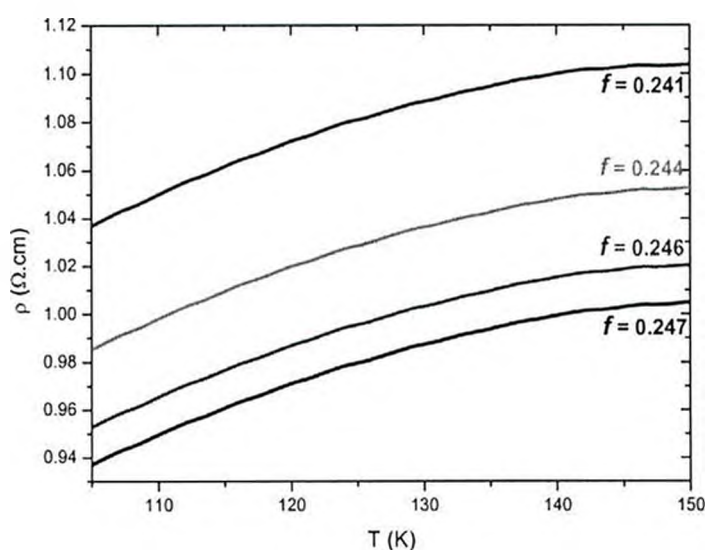


Figura 4.8: resistividad en función de la temperatura para distintas fracciones FM. Los valores se obtuvieron utilizando teoría de medio efectivo.

Podemos ver que todas las curvas presentan un comportamiento tipo metálico en este rango de temperaturas y que, al disminuir f , la resistividad aumenta.

Teniendo en cuenta estas curvas es posible explicar los resultados que se mostraron en la Figura 4.5.

Al aplicar la corriente se muestra un crecimiento de la resistividad, lo cual es consistente tanto con el calentamiento (subiendo T manteniendo la fracción constante) como con la disminución de f (al bajar f , la resistividad aumenta).

Al apagar la corriente, el sistema vuelve a su temperatura inicial, pero por una curva de resistividad correspondiente a una fracción FM menor a la anterior.

La relajación exponencial del sistema para tiempos largo puede asociarse con el enfriamiento de la muestra, hasta llegar a la temperatura de equilibrio.

4.4: Conclusiones.

Hemos visto cómo el calentamiento por efecto Joule al aplicar una corriente alta puede dar lugar a artificios. Si no se tiene en cuenta el rol de dicho efecto, es posible llegar a conclusiones equivocadas, ya que en tal caso no se tendrían en cuenta las excursiones en temperatura. Esto debe servir como una alerta a tener en cuenta a la hora de realizar mediciones con corrientes altas en este tipo de compuestos.

En cuanto al sistema que se utilizó ($\text{La}_{0.325} \text{Nd}_{0.3} \text{Ca}_{0.375} \text{MnO}_3$), pudimos ver que es muy semejante al estudiado en el Capítulo 2, en el cual el La era substituido por Pr en lugar de por Nd.

Con respecto a los resultados, es de destacar cómo un cambio del orden del 1% en la fracción de fase FM del sistema tiene efectos tan notables en la resistividad. Esto se debe a la temperatura a la cual se hizo el experimento, ya que ahí la resistividad es muy sensible a cambios de temperatura y de fase FM. Esto se ve claramente al aplicar el campo magnético, cuando un cambio de fracción FM de 0.196 a 0.247 tiene asociado un cambio en la resistividad de un orden de magnitud.

Finalmente, quisiera destacar un aspecto de estos experimentos relacionado con el efecto de “memoria magnética”. De acuerdo a lo discutido en el Capítulo 2, hemos visto que es posible, aplicando un campo magnético hacer crecer la fracción de fase FM del sistema de modo que, al apagar el campo, la resistividad es menor que la que tenía el sistema antes de aplicar el campo. De esta manera, en el valor de la resistividad queda registrado lo que se “escribió” aplicando el campo magnético.

Por otro lado, en los experimentos que acabo de mostrar, al aplicar la corriente se calentó la muestra, haciendo que la fracción de fase FM disminuya y la resistividad aumente. En este caso, en la resistividad queda registrado lo que se escribió mediante el calentamiento de la muestra.

Si bien ambos efectos retienen información sobre cantidades sumamente distintas, como son el campo magnético y la temperatura, comparten un origen común: la separación de fases. La posibilidad de cambiar el balance de las distintas fases presentes en el sistema es la clave de estos efectos de memoria.

En el siguiente Capítulo vamos a discutir los aspectos relacionados a los efectos de memoria producidos por otro mecanismo, en el cual la separación de fases no juega un rol tan preponderante como en los otros casos.

4.5- Referencias

- ¹ K. Khazeni, Y. X. Jia, Li Lu, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 295 (1996); V. Laukhin, J. Fontcuberta, J. L. Garcia-Muñoz, and X. Obradors, *Phys. Rev. B* **54**, R10009 (1997).
- ² J. Sacanell, M. Quintero, J. Curiale, G. Garbarino, C. Acha, R.S. Freitas, L. Ghivelder, G. Polla, G. Leyva, P. Levy and F. Parisi, *J. Alloys and Compounds* **369**, 74 (2004).
- ³ V. Kiryukhin, D. Casa, J. P. Hill, B. Keimer, A. Vigliante, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Nature* **386**, 813 (1997).
- ⁴ K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997); M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
- ⁵ A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
- ⁶ N. A. Babushkina, L. M. Belova, D. I. Khomskii, K. I. Kugel, O. Yu. Gorbenko and A. R. Kaul, *Phys. Rev. B* **59**, 6994 (1999).
- ⁷ C. N. R. Rao, A. R. Raju, V. Ponnambalam, S. Parashar and N. Kumar, *Phys. Rev. B* **61**, 594 (2000).
- ⁸ S. Parashar, E. E. Ebenso, A. R. Raju and C. N. R. Rao, *Solid State Comm.* **114**, 295 (2000).
- ⁹ P. Padhan, W. Prellier, Ch. Simon and R. C. Budhani, *Phys. Rev. B* **70**, 134403 (2004).
- ¹⁰ Y.Q. Ma, W.H. Song, J. Yang, R.L. Zhang, B.C. Zhao, Z.G. Sheng, W.J. Lu, J.J. Du and Y.P. Sun, *Solid State Comm.* **133**, 163 (2005).
- ¹¹ Y. Q. Ma, W. H. Song, J. M. Dai, R. L. Zhang, J. Yang, B. C. Zhao, Z. G. Sheng, W. J. Lu, and J. J. Du, *Phys. Rev. B* **70**, 54413 (2004)

5. Cambio de resistencia inducido por campo eléctrico.

5.1: Introducción.

En el presente Capítulo vamos a estudiar el sistema formado no sólo por la manganita, sino que agregaremos los contactos que se utilizan para aplicar la corriente y medir el voltaje. Esto se hace con el objetivo de comprender el efecto por el cual, al aplicar un pulso de tensión alto entre dos contactos, la resistencia de éstos cambia subiendo o bajando de acuerdo a la polaridad de la tensión que se aplica. El cambio de resistencia suele ser sumamente notable y estable, manteniéndose durante tiempos muy largos, por lo que despierta un importante interés tecnológico como potencial dispositivo de memoria resistiva no volátil (RRAM).

Este efecto, denominado Resistive Switching (RS) o Electric Pulse Induced Resistance (EPIR), es conocido desde hace mucho tiempo en Si amorfo¹, polímeros conductores² y heteroestructuras de ZnSe-Ge³. También fue observado en óxidos como Nb₂O₅⁴, Al₂O₃⁵, Ta₂O₅⁶, TiO₂⁷ y NiO⁸, aunque en ese momento la investigación sobre óxidos binarios y ternarios se centralizó en el estudio de otras propiedades relacionadas con la microelectrónica de ese entonces.

En el año 2000, Liu y col.⁹ encontraron éste efecto en films de Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ crecidos sobre capas conductoras de YBa₂Cu₃O_{7-x} o Pt a temperatura ambiente. Baikalov y col.¹⁰ extendieron el estudio hecho en films de Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ concluyendo que el cambio de resistencia se producía localmente en la región cercana a los contactos eléctricos. También se observó que el efecto no era exclusivo de los films, sino que se observaba también en muestras cerámicas y monocristalinas¹¹.

Entre los distintos modelos propuestos para explicar éste fenómeno hay dos que se destacan. La primera de ellas ubica a la inyección de cargas alrededor de los contactos eléctricos como la responsable del efecto¹⁵, haciendo que el dopaje del material cambie localmente y así la resistividad eléctrica.

La segunda apunta a responsabilizar a variaciones locales en la cantidad de oxígeno de las muestras al aplicar los pulsos¹³. De acuerdo a esta explicación, los defectos propios del material juegan un rol importante a la hora de modular el contenido de oxígeno.

En este Capítulo se mostrará primero las diferentes características de los estados de alta y baja resistencia obtenidas pulsando en muestras policristalinas y monocristalinas de manganitas de la familia de LPCMO. Dichos resultados serán discutidos en el marco

de los dos modelos mencionados anteriormente (inyección de carga y cambios de concentración de oxígeno).

5.2: Notación de los experimentos.

En el método tradicional de medición de resistencia a cuatro terminales, se ponen sobre la muestra cuatro contactos, como se esquematiza en la figura 5.1

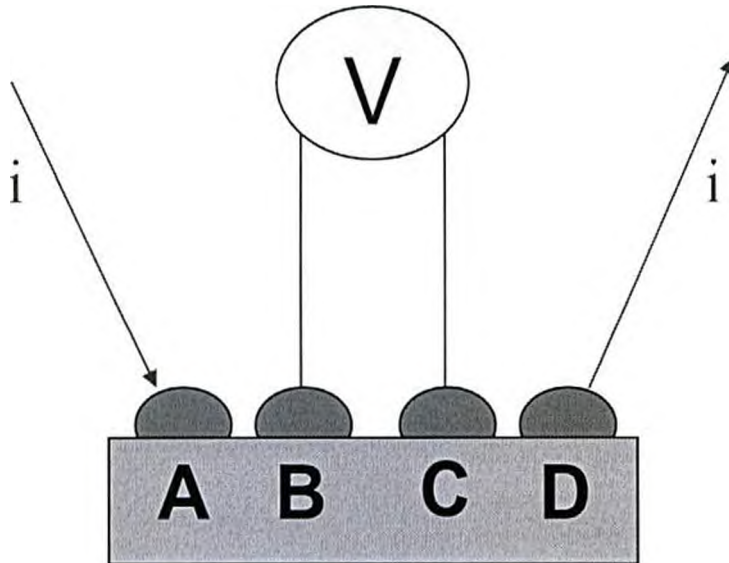


Figura 5.1: esquema de los contactos sobre una muestra utilizando el método de cuatro terminales.

La corriente es aplicada entre los contactos A y D mientras que se mide la tensión entre los terminales B y C. De esta manera se logra eliminar la resistencia de los contactos A y D con la muestra y se obtiene la resistencia eléctrica de la muestra que se está midiendo.

En nuestro caso, además de medir la tensión entre B y C (V_{BC}) vamos a medir también la tensión entre los contactos A y C (V_{AC}) y entre B y D (V_{BD}). La corriente de medición va a ser aplicada entre los contactos A y D y será del orden de 0.1mA hasta 1mA, dependiendo el caso.

Si entre dichos contactos se aplica un pulso de tensión de 10 V y 2 ms de duración, se observan a posteriori cambios en los valores de la resistencia de contactos. Para evitar efectos de calentamiento, como los que vimos en el capítulo 4, la tensión debe ser aplicada durante periodos de tiempo cortos que serán, en nuestro caso, del orden de los ms.

Los pulsos de tensión que se apliquen serán llamados positivos cuando sean tales que la tensión sobre el terminal D sea mayor que la tensión sobre A y negativos si la relación entre las tensiones de contactos es la opuesta.

En la figura 5.2 se muestra la tensión en función del tiempo entre los diferentes pares de contactos sobre una muestra de LPCMO (0.3) a temperatura ambiente. La medición se realizó con una corriente aplicada de 1mA mientras que, cada 100 segundos, se aplicaron trenes de 10 pulsos de 10 V de tensión que duran 2ms cada uno. El signo de los pulsos se alternó entre tren y tren.

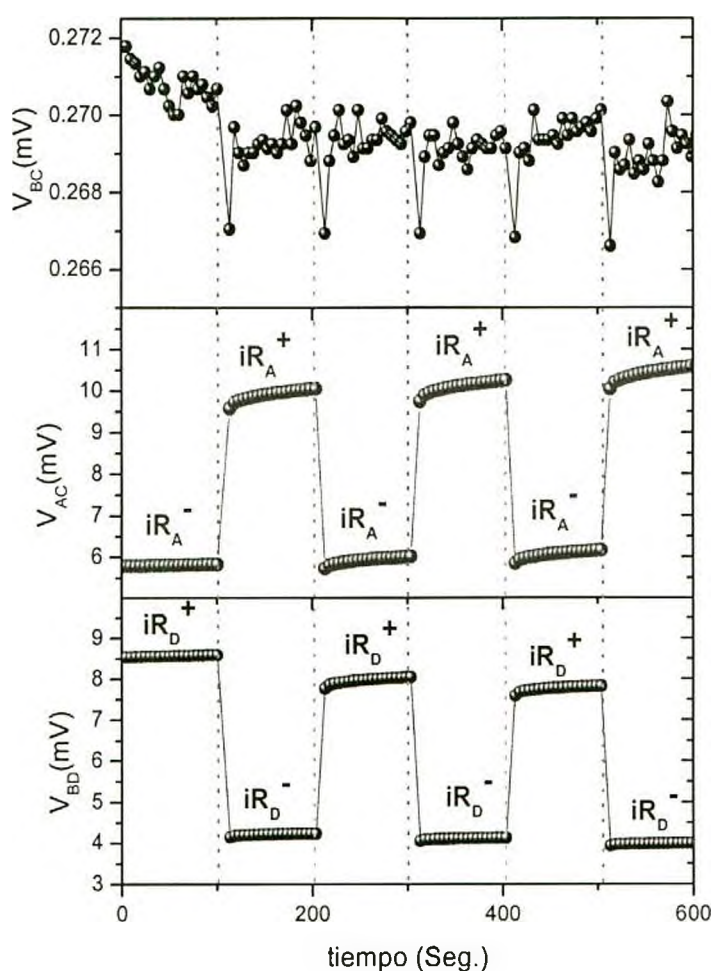


Figura 5.2: tensión en función del tiempo para una muestra de LPCMO(0.3) sobre la que se aplican cada 100 segundos series de 10 pulsos de 2 ms de duración de 10 V. Las líneas punteadas indican el momento en el cual los pulsos fueron aplicados. La corriente de medición es de 1mA.

Se puede apreciar que se obtienen valores para V_{AC} y V_{BD} que son casi dos ordenes de magnitud más grandes que los que se obtienen para V_{BC} . Esto indica que la tensión que cae sobre los contactos A y D (debida a la resistencia en dichos contactos) es significativamente mayor que la que cae debido a la resistencia de la muestra.

A los 100 segundos se aplica el primer tren de pulsos de 10 V, 2 ms y de signo positivo. Luego del pulso se observa un cambio importante en los valores de V_{AC} y V_{BD} . Mientras que el primero cambia de 6 mV a 10 mV, el segundo pasa de 8.5 mV a 4 mV. Estos valores resultan estables en la escala de tiempos que se observa (del orden de 100 seg.). Vemos que la aplicación de los pulsos induce un cambio en la resistencia eléctrica del contacto.

En V_{BC} aparece un pequeño salto cada vez que se aplican los pulsos, asociado con el calentamiento de la muestra mientras se aplicaron los pulsos. A temperatura ambiente la muestra tiene un comportamiento tipo semiconductor, por lo que un aumento en la temperatura hace que la resistencia baje. Una vez que el calor es disipado, el valor de V_{BC} se mantiene constante. El hecho que V_{BC} no cambie puede indicar que el cambio que se produce en la muestra al aplicar el pulso no se extiende más que a una región alrededor del contacto eléctrico, coincidiendo con lo observado por Baikalov y col.¹⁰.

Cuando a los 200 segundos se vuelve a aplicar el mismo tren, pero con pulsos negativos en lugar de positivos, vemos que V_{BC} repite el mismo comportamiento que antes mientras que V_{AC} y V_{BD} presentan un comportamiento opuesto. Esta “complementariedad” significa que el sentido del efecto depende de la polaridad de los pulsos, descartando como origen al calentamiento de la muestra por disipación Joule.

Cuando se continúa aplicando pulsos, vemos que el comportamiento se repite en todos los casos. Al aplicar pulsos positivos V_{AC} aumenta y V_{BD} disminuye y cuando se aplican pulsos negativos V_{AC} disminuye y V_{BD} aumenta.

Para esquematizar las cantidades que se están midiendo al medir las tensiones se puede realizar un circuito equivalente como el que se muestra en la figura 5.3.

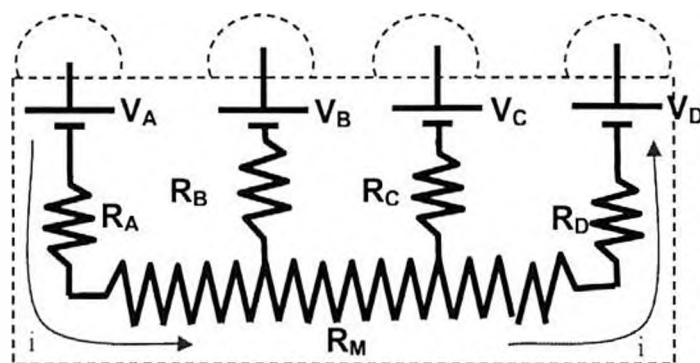


Figura 5.3: circuito equivalente al realizar las mediciones.

Donde V_A , V_B , V_C y V_D corresponden a las tensiones de los contactos y R_M es la resistencia de la muestra en la parte que no es afectada por los pulsos, mientras que R_A y R_D corresponde a la resistencia de la muestra en la región que es afectada por los pulsos, alrededor de los contactos A y D respectivamente.

Como la corriente de medición va a circular entre los contactos A y D, podemos escribir

$$\begin{aligned} V_{AC} &= V_A + i(R_A + R_M^{AC}) + V_C \\ V_{BD} &= V_B + i(R_M^{BD} + R_D) + V_D \\ V_{BC} &= V_B + iR_M^{BC} + V_C \end{aligned}$$

Si se mide la tensión entre los contactos sin ninguna corriente circulando se obtienen valores muy bajos, por lo que es posible hacer la aproximación de que la tensión de contactos es cero. Bajo esa aproximación, las ecuaciones para la tensión quedan

$$\begin{aligned} V_{AC} &= i(R_A + R_M^{AC}) \\ V_{BD} &= i(R_M^{BD} + R_D) \\ V_{BC} &= iR_M^{BC} \end{aligned}$$

Como vimos en la figura 5.2, la tensión sobre los contactos B y C es mucho menor que la tensión entre los otros contactos. Esto significa que la contribución de la parte de la muestra que no se ve afectada por los pulsos es muy baja en comparación con la que sí se ve afectada. Si se tiene en cuenta esta aproximación se llega a que

$$\begin{aligned} V_{AC} &\cong iR_A \\ V_{BD} &\cong iR_D \\ V_{BC} &\cong iR_M \end{aligned}$$

es decir que, al medir las tensiones sobre los diferentes contactos se está midiendo una cantidad que es proporcional a la resistencia de los contactos correspondientes.

Mientras que R_M , R_B y R_C no cambian al aplicar los pulsos, tanto R_A como R_D sí lo hacen, por lo que se pueden distinguir a los valores de resistencia como R_A^+ y R_A^- a los valores de la resistencia en el contacto A alta y baja respectivamente. De la misma manera se pueden definir R_D^+ y R_D^- .

Para cuantificar el efecto se puede definir una cantidad que tenga en cuenta la diferencia entre los estados de resistencia alta y baja de un contacto. Definiendo el “intercambio de resistencia” (IR) como

$$IR = \frac{R^+ - R^-}{\langle R \rangle}$$

donde $\langle R \rangle$ es el valor promedio entre ambas resistencias definido como

$$\langle R \rangle = (R^+ + R^-) / 2$$

De esta manera, IR va a dar valores entre 0 y 2, donde 0 corresponde al caso en el cual no hay efecto y 2 corresponde al máximo valor posible.

Si se calcula IR para los datos mostrados en la figura 5.2, se obtienen valores de 0.5 para el contacto A y de 0.64 para el contacto D.

5.3 Resultados experimentales.

5.3.1: Intercambio de Resistencia.

Para estudiar el efecto de intercambio de resistencia por aplicación de pulsos de tensión de polaridad opuesta, realizamos mediciones de tensión entre los distintos contactos en función del tiempo a temperatura ambiente para diferentes muestras. En primer lugar lo hicimos manteniendo fija la tensión de los pulsos con los que se cambiaba el estado de resistencia, la cantidad y la duración de éstos. Sin embargo encontramos una importante dispersión en los valores de IR obtenidos en las distintas mediciones. Estas diferencias en IR no se presentaron sólo entre distintas muestras, sino que también se observó entre mediciones hechas sobre la misma muestra en distintos días.

Se midieron muestras policristalinas de la serie $\text{La}_{5/8-y} \text{Pr}_y \text{Ca}_{3/8} \text{MnO}_3$ (con $y=0.1, 0.26, 0.28, 0.32, 0.34$ y seis muestras diferentes con $y = 0.3$), una muestra policristalina de $\text{La}_{0.325} \text{Nd}_{0.300} \text{Ca}_{0.375} \text{MnO}_3$ y una muestra monocristalina de $\text{La}_{5/8-y} \text{Pr}_y \text{Ca}_{3/8} \text{MnO}_3$ con $y = 0.375$. En todos los casos los contactos fueron pintados a mano sobre la muestra utilizando la misma pintura de plata.

En la figura 5.4 se presentan los resultados de IR a temperatura ambiente medidos sobre todas estas muestras en un histograma.

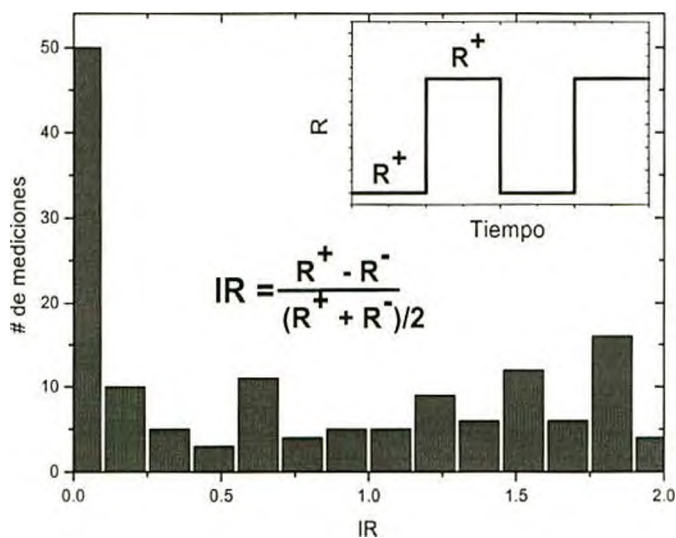


Figura 5.4: distribución de los resultados de IR obtenidos en distintas muestras aplicando series de 20 pulsos de 10 V cada uno y 2ms de duración

A pesar de las diferencias cuantitativas observadas, todas las muestras presentan el mismo comportamiento cualitativo. En particular observamos en todos los casos que

las resistencias de los contactos cambian al aplicar pulsos, siguiendo el mismo comportamiento que el mostrado en el ejemplo de la figura 5.2. Cabe aclarar que el máximo observado en el histograma alrededor de cero significa que la mayor parte de las mediciones dieron como resultado valores bajos de IR, pero el efecto fue observado EN TODAS las muestras que se midieron.

Los resultados presentan una importante dispersión, encontrándose valores de IR en todo el rango en el cual la cantidad se encuentra definida. Se observa que una parte importante de los resultados fueron pequeños, aunque no nulos.

La diferencia entre los valores obtenidos en las distintas medidas indica que existe algún parámetro que no se está controlando y que determina la intensidad del efecto. Una causa podría ser la manera en que se hacen los contactos eléctricos sobre la muestra, ya que, por más que sean realizados por la misma persona utilizando los mismos elementos, éstos distan de ser idénticos entre uno y otro. Si bien el tamaño de los contactos es el mismo con un error del orden del 10 %, es probable que otros detalles de su fabricación sean determinantes para el efecto sin que se logre repetirlos entre muestra y muestra. El hecho de que, para una misma muestra, con los mismos contactos y bajo las mismas condiciones se pueda observar un cambio, parece indicar que algo asociado con “la calidad” del contacto puede estar relacionado a la intensidad del efecto. El estado de conservación de la muestra antes y después de que se le pusieran los contactos, la presencia de impurezas, y variaciones en la rugosidad de la muestra pueden ser responsables de esos cambios. Algo a destacar es que no se observó una correlación entre la intensidad del efecto y el envejecimiento del contacto.

En primer lugar vamos a analizar los efectos asociados a las características de los pulsos que se aplican para inducir los cambios de resistencia. En la figura 5.5 se muestra la tensión en función del tiempo para los contactos A y D mientras se aplican periódicamente series de 10 pulsos de 10 V con diferentes duraciones en una muestra de LPCMO (0.3). En todos los casos se puede observar la conmutación de la resistencia de contacto. Cuando la resistencia asociada a un contacto aumenta, la del otro disminuye. Este efecto de complementariedad es una característica que se observó en todas las muestras que fueron medidas. En cuanto a los valores de IR, no muestran una dependencia con la duración de los pulsos.

De la misma manera, cuando se realizaron mediciones manteniendo fija la duración del pulso, pero aplicando diferentes cantidades, los resultados de IR no mostraron una dependencia con el número de pulsos aplicados en la serie.

En adelante, a menos que se indique lo contrario, se mostrarán mediciones en las cuales se aplican series de 10 pulsos de 10 V y 2ms de duración. La determinación de este “estímulo patrón” se hizo para poder comparar resultados provenientes de diferentes mediciones.

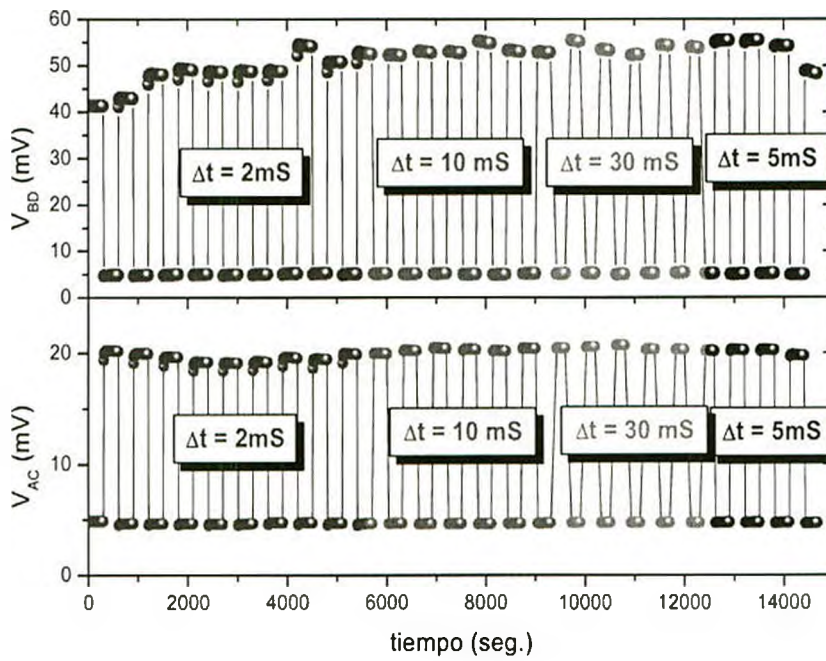


Figura 5.5: tensión en función del tiempo en una muestra de LPCMO (03) mientras se aplican series de 10 pulsos de 10 V cada uno con diferentes duraciones: 2 ms (rojo), 10 ms (amarillo), 30 ms (verde) y 5 ms (azul).

Al realizar medidas en las cuales la duración y la cantidad se mantuvo constante, pero se varió la altura de los pulsos, se obtuvo la dependencia que se muestra en la figura 5.6. Para tensiones menores a los 7 V el sistema no presenta un efecto de cambio de resistencia notable, mientras que por encima de dicho valor se obtienen valores de IR cercanos a 0.2. Esto es extraño, ya que si se tratara de un umbral que debiera ser superado para activar el mecanismo que origina el efecto, se esperaría que por debajo de dicho umbral el efecto no se viera en absoluto. Sin embargo se observan valores bajos de IR, pero no nulos.

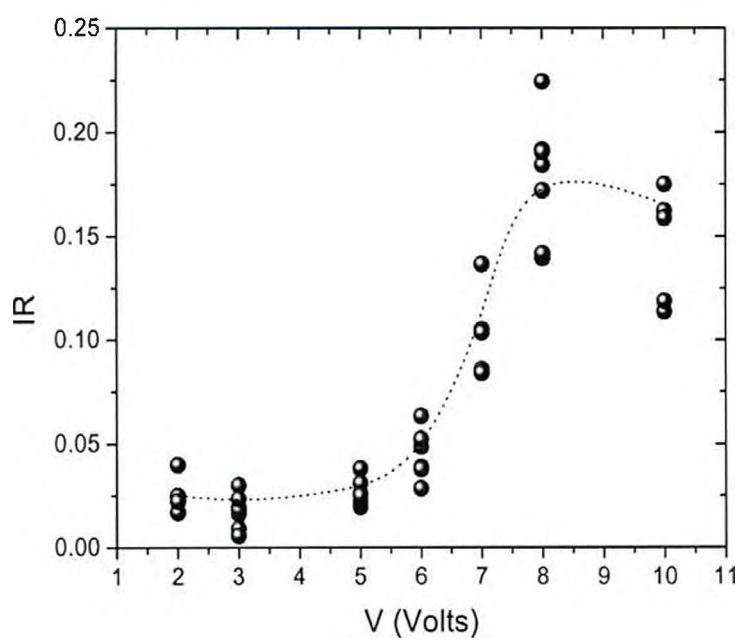


Figura 5.6: IR en función de la tensión de los pulsos aplicados para una muestra de LPCMO(0.3). Para cambiar la resistencia se aplicaron series de 20 pulsos de 2 ms de duración cada uno.

5.3.2. Efecto de acumulación

Si en lugar de aplicar los pulsos de manera alternada (un tren positivo y uno negativo) se aplican todos los trenes con el mismo signo, se observa un efecto de acumulación, donde la resistencia de uno de los contactos aumenta con cada tren mientras que la del otro contacto disminuye. En la figura 5.7 se muestran estos resultados tanto para pulsos siempre positivos como para pulsos siempre negativos aplicados a temperatura ambiente.

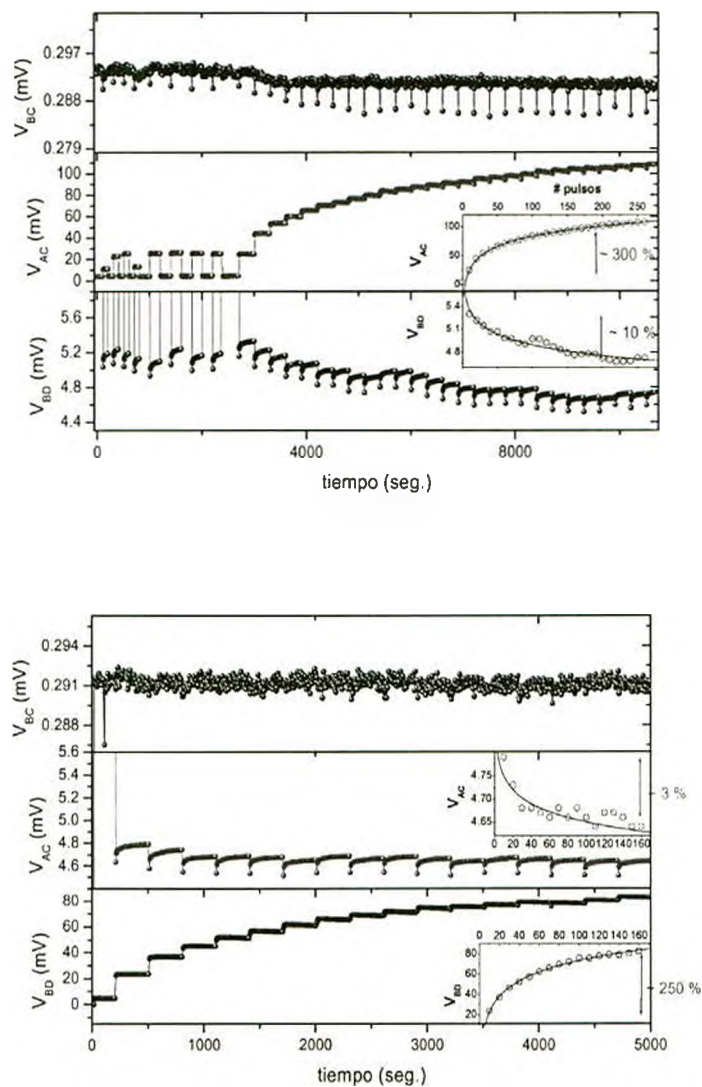


Figura 5.7: efecto de acumulación de pulsos en una muestra de LPCMO (0.3). En el gráfico superior se aplican series de 10 pulsos POSITIVOS de 2 ms de duración y 5 V. En el gráfico inferior los trenes son idénticos a los anteriores, pero de signo NEGATIVO. En los insets se muestra cómo cambia V con los trenes aplicados (símbolos) y la función logarítmica con la cual se ajusta. La corriente de medición es de 1 mA.

Se puede observar que al aplicar los pulsos positivos, la resistencia del contacto A aumenta mientras que la del contacto D disminuye. También se aprecia una importante diferencia en los valores que se obtienen en cada contacto. Mientras que sobre el contacto A la resistencia aumenta hasta haber variado alrededor del 300% después de 250 pulsos aplicados, la resistencia sobre el contacto D sólo varió un 10 % con la misma cantidad de pulsos.

Al aplicar los pulsos negativos se observa una inversión del comportamiento entre los contactos, ya que la resistencia en el contacto D aumenta mientras que sobre el contacto A disminuye. También se nota que el cambio en la resistencia que antes de había sido más notable sobre el contacto A, ahora lo es sobre el contacto D (mientras que D cambia un 250%, A sólo lo hace un 3%).

La dependencia de la tensión en los contactos con la cantidad de pulsos aplicados puede ajustarse con una función logarítmica del tipo

$$V(n) = V_0 + a \cdot \log(n)$$

donde “n” es el número de pulsos aplicados en el mismo sentido.

Al realizar dicho ajuste para los dos experimentos se obtiene que, para el caso en el cual se aplican pulsos positivos, la tensión en los diferentes contactos es

$$V_{AC}^+(n) = (-3.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} V + (5.79 \pm 0.04) \cdot 10^{-2} V \cdot \log(n)$$

$$V_{AD}^+(n) = (5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} V - (4.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} V \cdot \log(n)$$

mientras que para el caso de pulsos negativos, el comportamiento puede ajustarse con

$$V_{AC}^-(n) = (-4.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} V - (1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} V \cdot \log(n)$$

$$V_{AD}^-(n) = (-2.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} V + (5.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} V \cdot \log(n)$$

Se puede apreciar que los valores correspondientes al coeficiente “a” presentan valores similares para los distintos contactos con pulsos de signo contrario.

A partir de estos resultados podemos concluir que existe una diferencia entre los estados de resistencia alta y baja de cada contacto, lo que se evidencia en la “capacidad” que muestran para acumular el efecto de los pulsos en cada caso. Mientras que el estado de

alta resistencia es capaz de acumular el efecto de más pulsos aplicados, el estado de baja resistencia es incapaz de tal cosa.

Es necesario destacar un aspecto importante del efecto relacionado con la acumulación. Si bien los resultados mostrados en la Figura 5.7 indican un incremento del intercambio de resistencia al aumentar la cantidad de pulsos aplicados, no se observa una dependencia de IR con la cantidad de pulsos aplicados. Este hecho indica que hay una relación entre el efecto y el tiempo que separa a un pulso del siguiente.

5.3.3. curvas de tensión versus corriente

Para estudiar los mecanismos de transporte asociados a cada uno de los estados, se realizaron curvas de tensión en función de la corriente a temperatura ambiente. De la misma manera que en los experimento anteriores, la corriente se aplicó entre los contactos A y D mientras que la tensión fue medida entre A y C, B y D, y B y C. En la figura 5.8 se muestran las curvas obtenidas en los diferentes contactos en los estados “positivo” (después de haber aplicado pulsos positivos) y “negativo”.

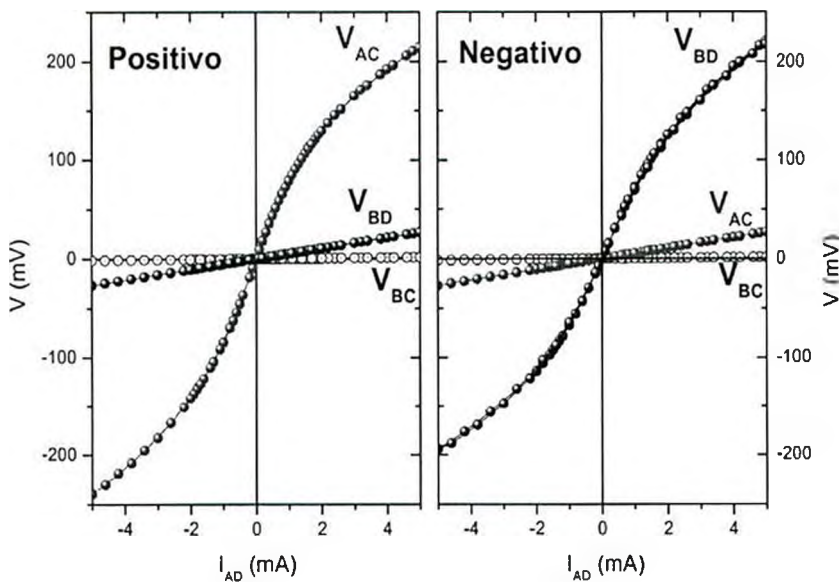


Figura 5.8: curvas IV para una muestra de LPCMO(0.3) luego de aplicar pulsos positivos y negativos. La corriente se aplicó entre los contactos A y D y las tensiones se midieron entre AyC (rojo), ByD (azul), y ByC (negro).

En el caso de los pulsos positivos vemos que la curva correspondiente al contacto A presenta un comportamiento notablemente no lineal, mientras que el contacto D tiene un comportamiento lineal. Pero cuando se aplican los pulsos negativos, esta relación se invierte y la curva correspondiente al contacto A pasa a ser lineal mientras que la que corresponde al contacto D es no lineal. Este resultado es sorprendente, ya que indica que además del valor de resistencia cambia el mecanismo de conducción al pasar de un estado al otro.

En cuanto a la tensión sobre los contactos B y C (por los cuales no pasa ningún pulso) no presenta diferencia entre un estado y el otro, dando como resultado un comportamiento lineal con valores bajos comparados con los de los otros contactos. Los bajos valores de tensión obtenidos indican que la resistencia de la muestra es muy baja en comparación con la resistencia de contactos.

El hecho de que las curvas para estados de alta resistencia sean distintas a las de baja resistencia está en concordancia con lo que se observó cuando se analizaron resultados de acumulación: el estado de alta resistencia no es igual al de baja resistencia.

Para analizar los mecanismos de transporte asociados a cada una de las curvas es posible ajustarlas a una ley de potencias.

En la figura 5.9 se muestran a las curvas IV mostradas en la figura 5.8 pero en escala log-log con los ajustes correspondientes para la dependencia funcional.

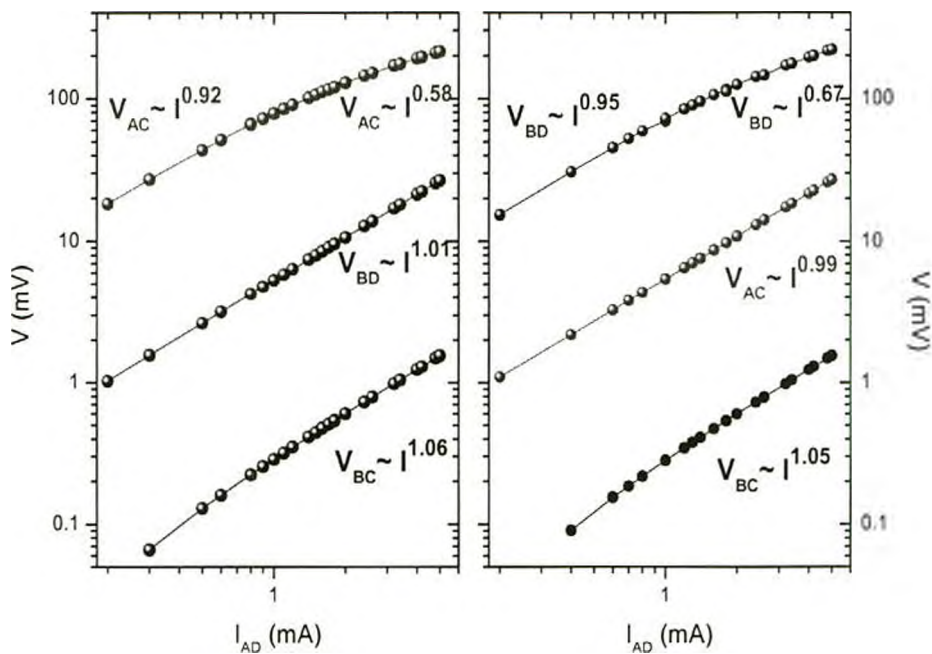


Figura 5.9: curvas IV para una muestra de LPCMO(0.3) luego de aplicar pulsos positivos y negativos. La corriente se aplicó entre los contactos A y D y las tensiones se midieron entre AyC (rojo), ByD (azul), y ByC (negro). Para graficar en escala log-log, sólo se muestra la rama de corriente positiva.

Se observa una dependencia lineal con la corriente, tanto para la tensión sobre los contactos que no son pulsados (V_{BC}), como para los contactos en el estado de baja resistencia.

Para los contactos en el estado de alta resistencia en cambio, el comportamiento es lineal para bajas corrientes (menores a 1 mA), mientras que para altas corrientes presenta una dependencia no lineal, con un exponente cercano a 0.6.

Otro aspecto a tener en cuenta para este análisis es el relacionado con la simetría (respecto al signo de la corriente) de las curvas IV. Para facilitar esta comparación, en la figura 5.10 se muestran los valores absolutos de la tensión para cada uno de los contactos en función del valor absoluto de la corriente.

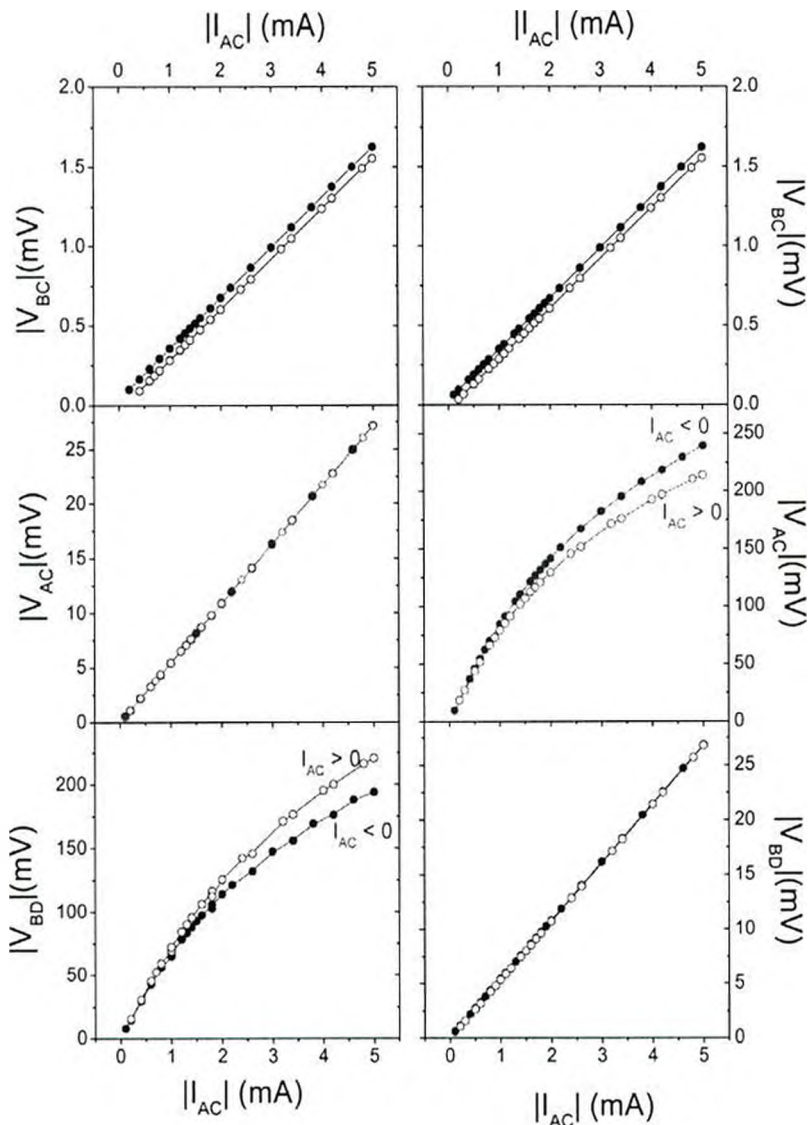


Figura 5.10: valores absolutos de tensión en función del valor absoluto de la corriente en una muestra de LPCMO (0.3) después de haber aplicado pulsos positivos y negativos.

Se observa que las curvas correspondientes a V_{BC} y a los contactos en el estado de resistencia baja, no presentan diferencias notables al cambiar el signo de la corriente.

En cambio se puede apreciar una pequeña asimetría (para corrientes por encima de 1 mA) en el caso de las curvas correspondientes a contactos en el estado de alta resistencia. Esta asimetría podría deberse a la presencia de una barrera Schottky característica de las uniones entre metales y semiconductores (ver apéndice B).

En el caso del contacto A en el estado de alta resistencia, se observa que la asimetría hace que el módulo de la tensión sea mayor cuando la corriente es negativa que cuando es positiva. Cuando el contacto D es el que está en el estado de resistencia alta, la asimetría es en el sentido contrario.

Esto se debe a que, cuando el contacto A está en alta resistencia, la corriente positiva “entra” por el contacto y la negativa “sale”, mientras que cuando el contacto D está en alta resistencia, la corriente negativa es la que entra por el contacto, mientras que la positiva sale del contacto.

5.3.4. Efectos del área de contacto.

Para estudiar la dependencia del efecto con el área de contactos se sintetizó una muestra de LPCMO (0.3) en forma de disco con un diámetro de 12mm. Esto permitió poder hacer experimentos con más contactos sobre la misma muestra. En la figura 5.11 se presenta una imagen de la muestra montada sobre el portamuestras, con los contactos pegados. También se presenta la nomenclatura que se utilizará para los contactos y el área calculada para cada uno de éstos.

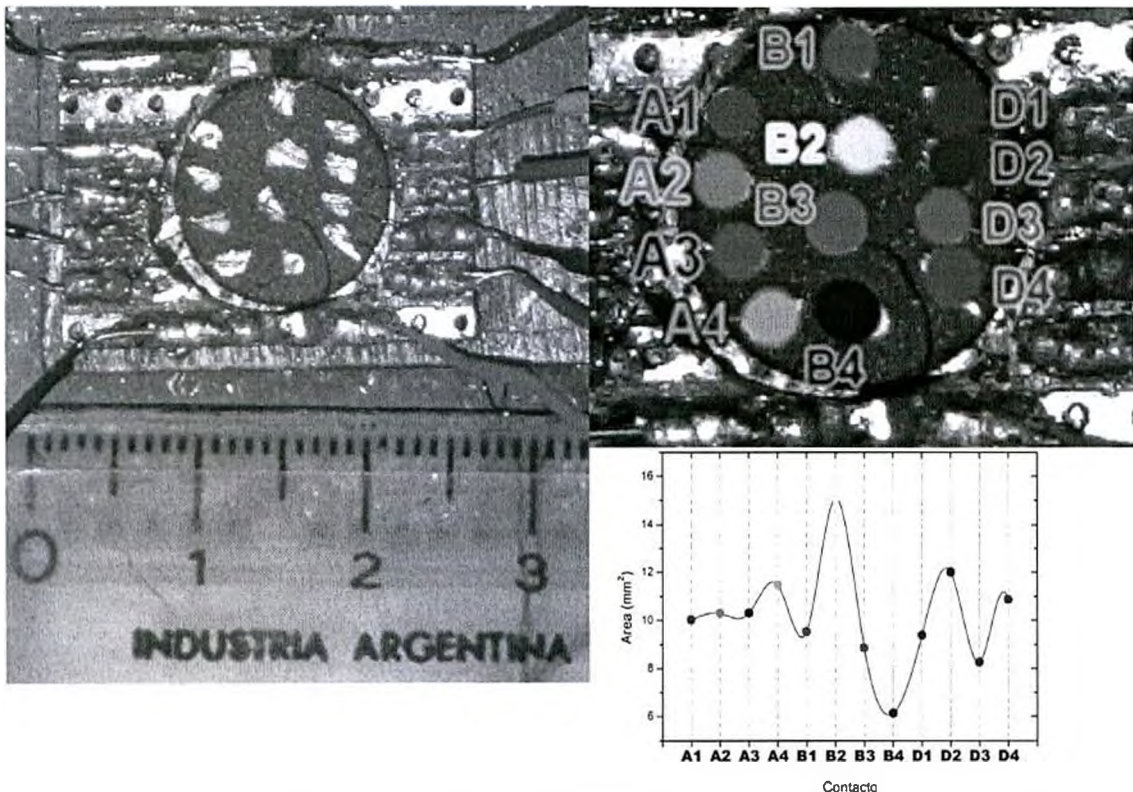


Figura 5.11: izq: muestra de LPCMO (0.3) montada en el portamuestras con 12 contactos pegados con pintura de plata. Der. Arriba: nomenclatura utilizada para denominar a los diferentes contactos. Der. Abajo: área de los contactos.

La elección de los nombres de los contactos fue hecha para conservar en todas las mediciones el hecho de que los pulsos de tensión son aplicados entre A y D. En cuanto a las áreas de los contactos, se observa una dispersión del orden del 10 % para los contactos A, un 50 % para los contactos B y un 20 % para los contactos D.

En primer lugar analizaremos lo que sucede cuando se aplican los pulsos entre un mismo contacto D (en este caso D4) y los distintos contactos A a temperatura ambiente. En la figura 5.12 se muestra la tensión en función de tiempo entre B2 y D4 y entre los distintos contactos Ai y B2. En este caso se aplican series de 10 pulsos de 10 V de 2 ms de duración cada 300 segundos, alternando el signo de los pulsos entre serie y serie.

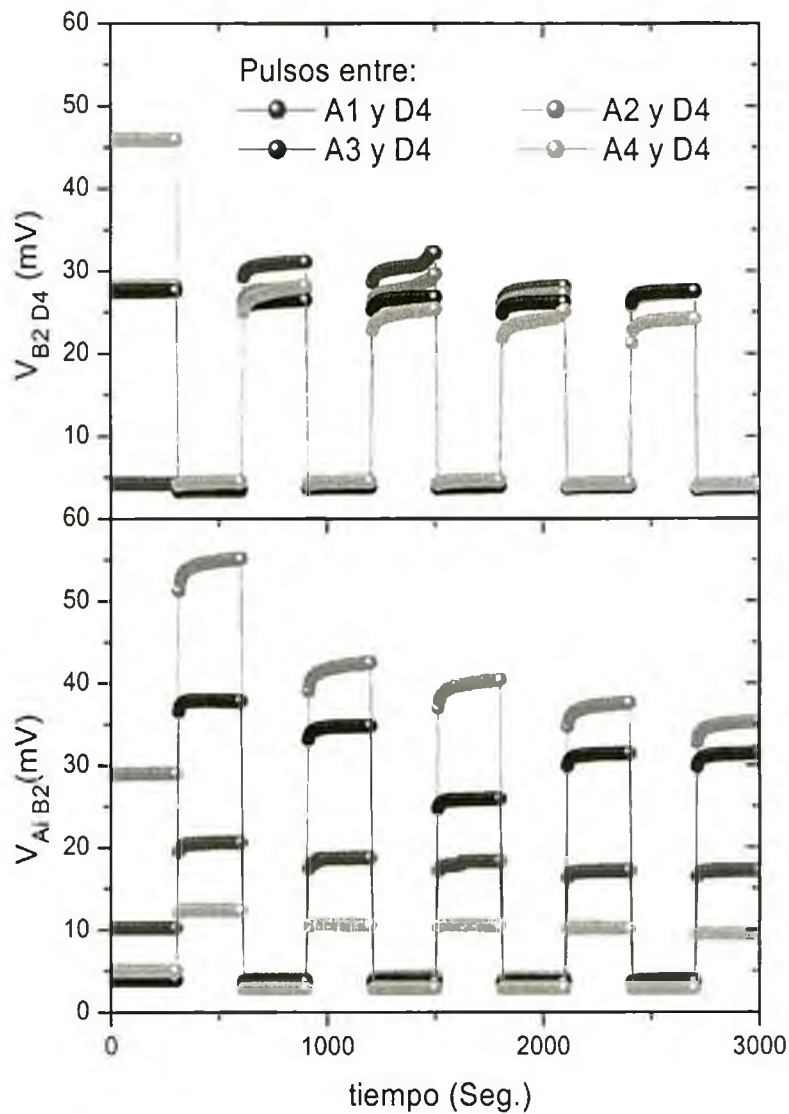


Figura 5.12: tensión en función del tiempo entre B2 y D4 y entre Ai y B2 mientras se aplican series de 10 pulsos de 10V y 2 ms cada uno. Los diferentes colores indican entre que par de contactos se aplican los pulsos.

Se puede observar que el comportamiento del contacto D4 no presenta cambios apreciables según los pulsos sean aplicados sobre los distintos contactos A. Por el contrario, la tensión entre los distintos A y B2 presenta cambios notables para los distintos A. Este resultado es sorprendente ya que IR no parece depender monótonamente del área de cada contacto (la dispersión entre los distintos contactos A es del orden del 10 %) ni de la distancia entre los contactos Ai y B2.

Los cambios entre los distintos A podrían deberse a que la “calidad” de los diferentes contactos no sea la misma (a pesar de que todos los contactos fueron hechos de la misma manera).

Las diferencias mencionadas entre el contacto D4 y los distintos contactos, también puede ser observada en la figura 5.13, en donde se presentan las curvas IV correspondientes a los distintos contactos luego de aplicar pulsos positivos y negativos.

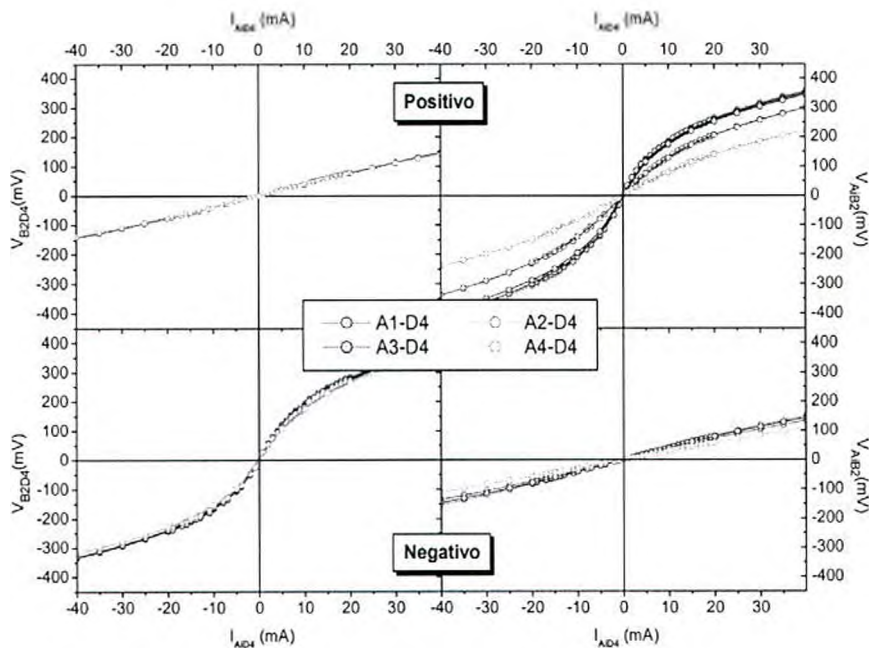


Figura 5.13: curvas IV para pulsos aplicados entre el contacto D4 y los diferentes contactos A. Arriba: tensión sobre el contacto D (izq.) y A (der.) luego de aplicar pulsos positivos. Abajo: lo mismo, pero luego de aplicar pulsos negativos.

Las curvas IV presentan las mismas características que las medidas mostradas en la figura 5.12. Los valores de tensión sobre el contacto D4 se repiten en las diferentes curvas y para los diferentes estados de resistencia, mientras que las distintas combinaciones de contactos Ai presentan resultados levemente distintos entre sí. Cabe destacar que las curvas repiten el mismo comportamiento que aquellas mostradas en otras muestras, dando curvas lineales para los contactos en el estado de baja resistencia y no lineales para los estados de alta resistencia.

Una vez realizada la caracterización individual del efecto en cada uno de los contactos A y en D4, se realizaron mediciones en las cuales, en lugar de hacer circular simultáneamente a la corriente de medición (y a los pulsos) por un único contacto A_i , se la hizo circular por más de un contacto, cortocircuitándolos entre si. De esta manera se logró tener un área efectiva mayor a la que se tenía cuando se aplicaban los pulsos entre contactos A_i individuales.

En la figura 5.14 se muestra la tensión en función del tiempo para experimentos en los cuales se aplicaron los pulsos y la corriente de medición entre A4 y D4, A3-A4 y D4, A2-A3-A4 y D4 y entre todos los A y D4. Los pulsos fueron aplicados cada 300 segundos en series de 10 pulsos de 10 V y 2 ms. de duración cada uno. El signo de los pulsos se alternó entre serie y serie.

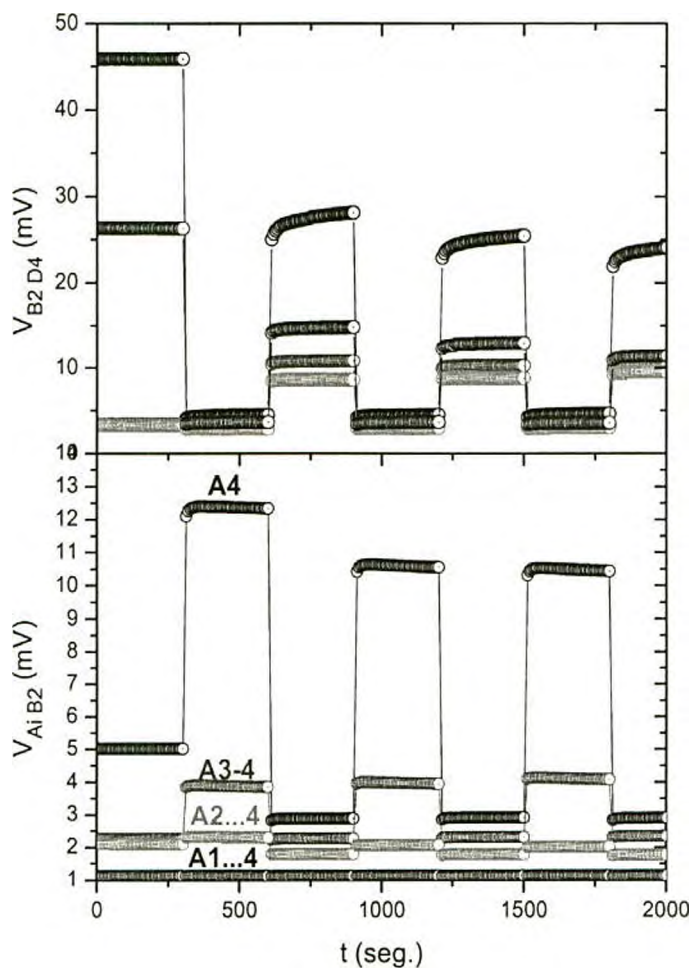


Figura 5.14: tensión en función del tiempo sobre el contacto D4 (arriba) y sobre grupos de varios contactos A (abajo). Las curva negra corresponde a un contacto A (A4), la roja a dos contactos (A3yA4), la verde a tres contactos (A2, A3 y A4) y la azul a cuatro contactos (A1, A2, A3, A4). Los pulsos fueron aplicados cada 300 segundos en series de 10 pulsos de 10 V y 2 ms. de duración cada uno. El signo de los pulsos se alternó entre serie y serie.

En primer lugar, se aprecia una disminución de los valores de tensión obtenidos para los contactos A cuando el número de contactos crece. Para la tensión sobre el contacto D4, no se observa un cambio sistemático al aumentar el número de contactos A.

Lo mismo puede apreciarse al comparar las curvas IV correspondientes a hacer circular la corriente entre el contacto D4 y los distintos grupos de contactos A. En la figura 5.15 se muestran dichas curvas.

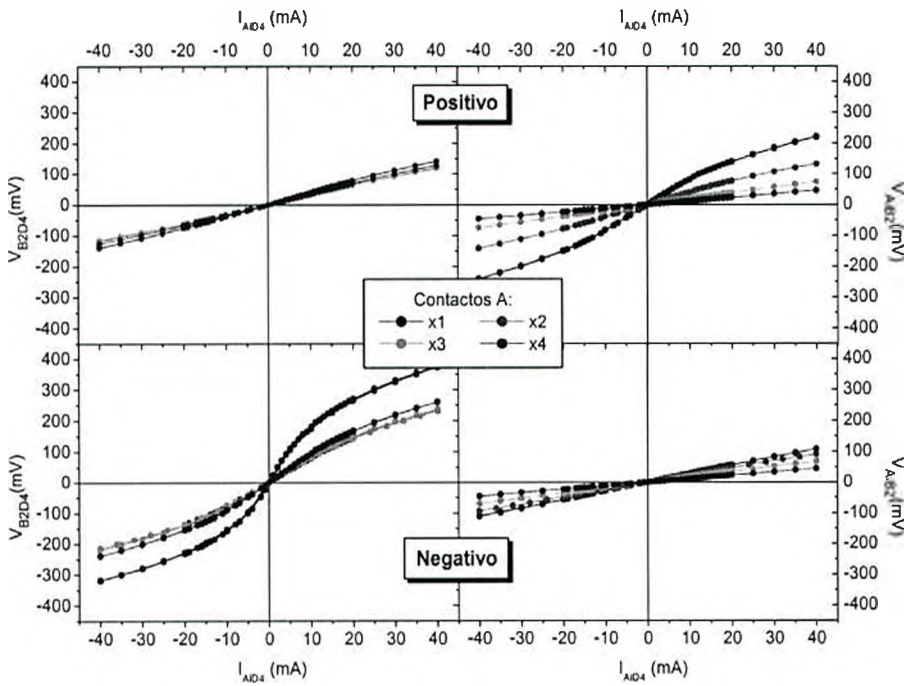


Figura 5.15: Curvas IV sobre el contacto D4 (izquierda) y sobre grupos de varios contactos A (derecha). Las curvas negras corresponden a un contacto A (A4), las rojas a dos contactos (A3yA4), las verdes a tres contactos (A2, A3 y A4) y las azules a cuatro contactos (A1, A2, A3, A4). Los pulsos fueron aplicados en series de 10 pulsos de 10 V y 2 ms. de duración cada uno.

Al igual que en el resto de los casos, se observa un comportamiento lineal de las curvas IV en el estado de baja resistencia, y un comportamiento no lineal en el caso de las curvas de alta resistencia. Sobre los contactos A, se observa que dicha no linealidad es menos evidente a medida que el área del contacto aumenta. Esto parece indicar que al aumentar el área el efecto se “distribuye” por los todos los contactos A_i cortocircuitados.

Finalmente, en la figura 5.16 se muestran los valores de IR obtenidos sobre el contacto D4 y sobre los distintos grupos de contactos A en función del área total del contacto A (la suma del área de cada uno de los contactos A_i individuales).

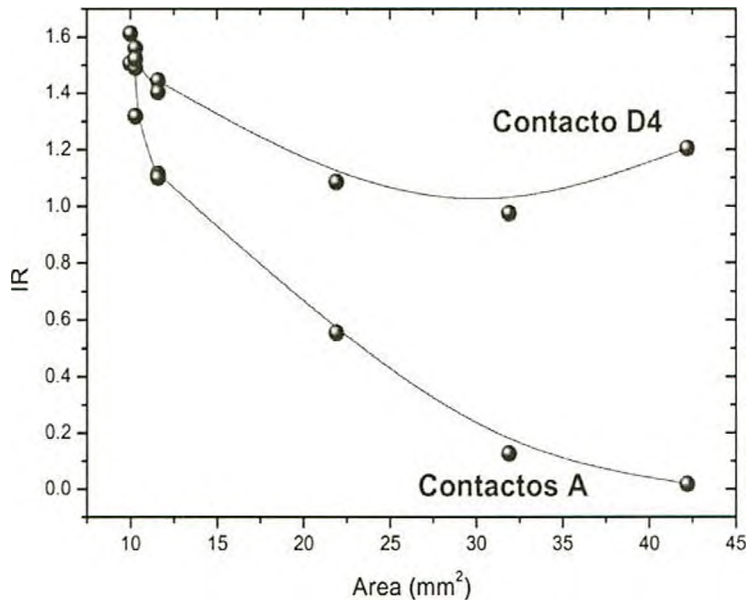


Figura 5.16: IR sobre el contacto D4 (rojo) y sobre los contactos A (verde) en función del área del contacto A. En todos los casos, el paso de un estado al otro se realizó aplicando una serie de 10 pulsos de 10 V y 2 ms de duración.

Se observa una disminución en los valores de RI al aumentar el área del contacto A, tanto para el IR correspondiente al contacto D4 como al correspondiente a A, aunque para éste último es mucho más pronunciada, llegando prácticamente a cero para un área de 40 mm².

Para analizar cómo es afectado cada contacto por separado, se realizó un análisis un poco más detallado para el caso con dos contactos. En la primera etapa se hizo circular la corriente (y los trenes de pulsos) entre los contactos A2 y A3 conectados entre sí y el contacto D3. Esto se muestra en la figura 5.17 en donde, para tiempos menores a los 2200 segundos se aplicaron series de 10 pulsos de 10 V de 2 ms de duración cada 200 segundos, alternando el signo de los pulsos entre serie y serie.

Luego de esto, se dejaron de aplicar los pulsos y se midieron las tensiones correspondientes a cada uno de los contactos Ai individualmente. Luego de esto se aplicaron pulsos en el sentido contrario y se volvió a medir la tensión de cada contacto individualmente.

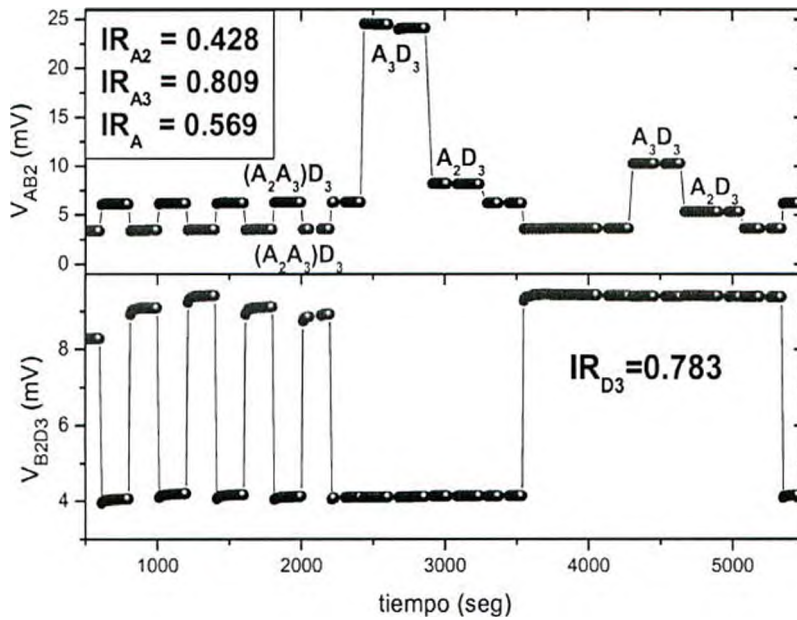


Figura 5.17: experimento para analizar los efectos del cambio de área sobre cada contacto de manera individual. Arriba se muestra la tensión entre los contactos A (en cada caso se indica cuáles) y el contacto B2. Abajo se muestra la tensión entre B2 y D3. Los recuadros indican los valores obtenidos de IR para cada contacto por separado y para el par de contactos A2-A3

Se observan cambios importantes en los valores de tensión al medir entre los diferentes contactos A, a pesar de que los pulsos fueron aplicados pasando por los dos contactos a la vez. Los valores de IR correspondientes al contacto A3 son el doble de los obtenidos para A2. Esto indica que el efecto de los pulsos no se distribuyó uniformemente por los dos contactos, sino que afectó más al contacto A3 que al A2. Es interesante notar que cuando los pulsos se aplicaron individualmente sobre los distintos contactos (figura 5.12) el contacto A2 se vió más afectado que el A3.

La diferencia del efecto sobre los dos contactos también se puede observar en la figura 5.18, donde se muestran las curvas IV correspondientes a la tensión entre los contactos A2A3 vs D3, A2 vs D3 y A3 vs D3. También se observa un comportamiento particular del contacto A3 ya que, en ambos estados, la curva IV correspondiente a ese contacto es claramente no lineal.

Si se ajustan las curvas se observa que el contacto A3 en el estado negativo presenta un comportamiento similar al del contacto D3 en el mismo estado (lineal para bajas corrientes y no lineal para altas corrientes). En el estado positivo en cambio, el comportamiento es no lineal en todo el rango de corrientes medidas, pero con dos potencias de la corriente distintas (0.75 para baja corriente y 0.49 para alta corriente).

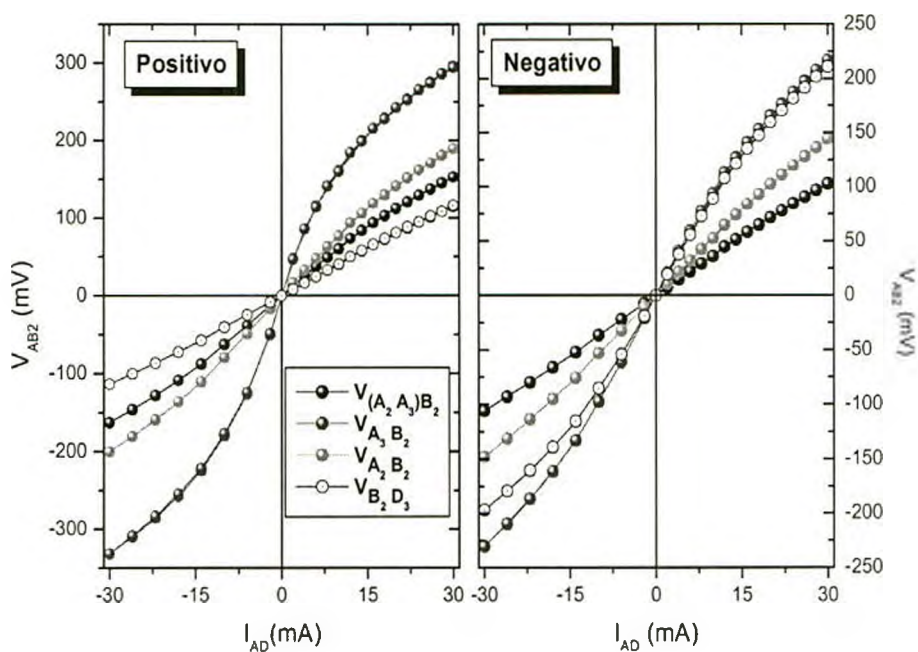


Figura 5.18: curvas de tensión vs corriente para una muestra de LPCMO (0.3). Los pulsos para invertir los estados fueron aplicados entre A2A3 y D3, mientras que la corriente para medir las curvas fue aplicada entre A2A3 y D3 (negro), A2 y D3 (rojo) y A3 y D3 (verde) y la tensión se midió entre los correspondientes contactos A y B3. En azul se muestra una curva correspondiente al contacto D3.

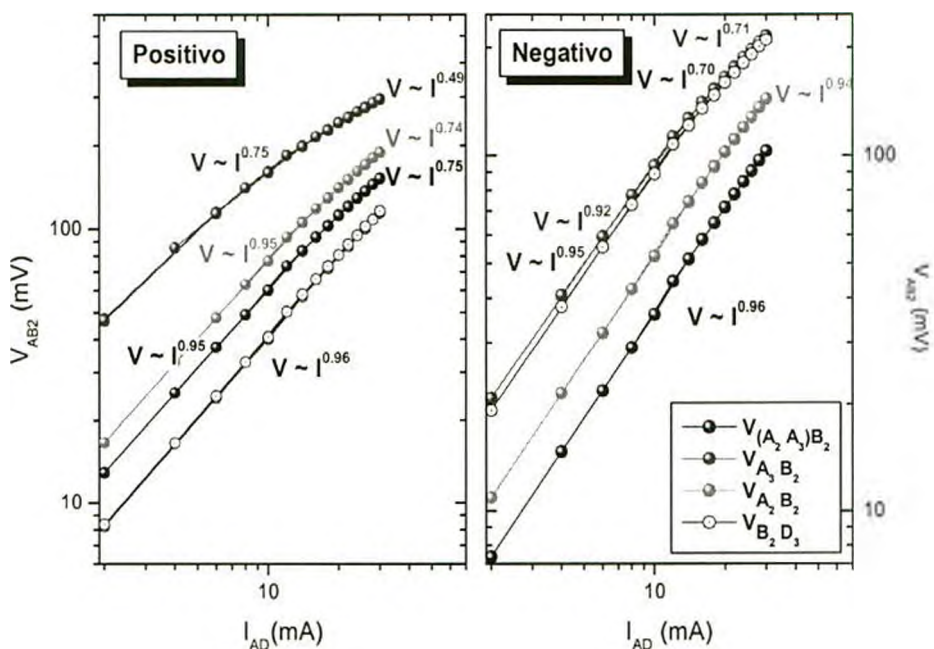


Figura 5.19: ajuste de las curvas IV de la figura 5.18 utilizando funciones de tipo $V \sim I^x$.

5.3.5: el efecto sobre una muestra monocristalina.

Los resultados mostrados hasta el momento fueron obtenidos midiendo en muestras policristalinas. Dado que existen razones para pensar que el efecto está fuertemente relacionado con la presencia de inhomogeneidades en la muestra, se debe tener en cuenta que los bordes de grano de los policristales pueden estar influyendo. Para analizar estos efectos se realizaron mediciones sobre una muestra monocristalina de LPCMO con concentración nominal de Pr = 0.375 cedida por el Dr. S. W. Cheong.

Sobre la muestra se colocaron seis contactos eléctricos pegados con pintura de plata (de la misma manera que se hizo con las muestras anteriores).

Al aplicar pulsos se observó un comportamiento similar al presentado por las otras muestras. En la figura 5.20 se muestran las curvas IV a temperatura ambiente para los contactos A y D (por los cuales se aplican los pulsos). Estas curvas se presentan para tres casos. El primero corresponde a la muestra antes de que se le aplique ningún pulso (“virgen”), el segundo a la muestra luego de aplicar pulsos negativos y el tercero luego de aplicar pulsos positivos. Los pulsos se aplicaron en series de 10 pulsos, de 10 V y 2 ms cada uno.

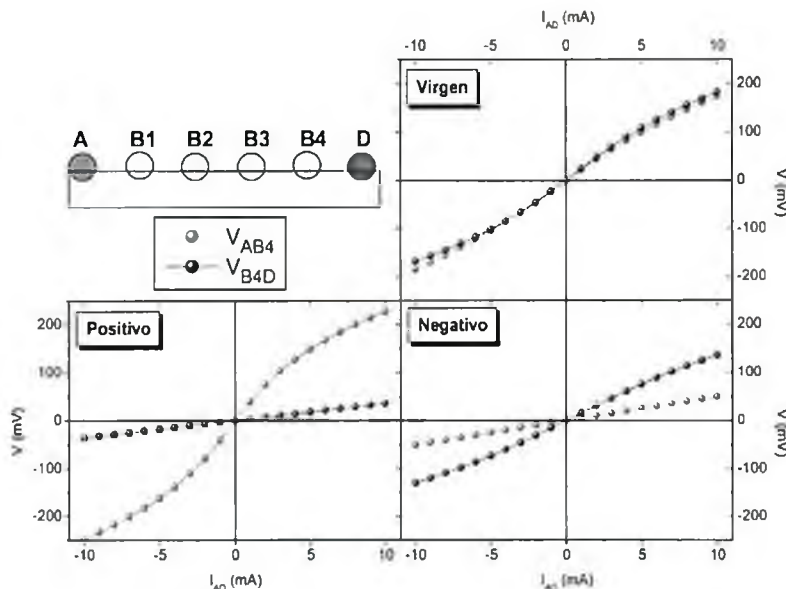


Figura 5.20: curvas IV para los diferentes contactos sobre una muestra monocristalina de LPCMO (0.375). Se muestran los resultados antes de aplicar ningún pulso (virgen), después de aplicar pulsos negativos y después de aplicar pulsos positivos.

Se observa que las curvas para ambos contactos son muy parecidas antes de aplicar los pulsos. Esto indica que las diferencias en las resistencias de los contactos son generadas cuando se aplican los pulsos.

Al aplicar los pulsos positivos el contacto A pasa al estado de alta resistencia, mientras que el estado D pasa al estado de baja resistencia mientras que al aplicar los pulsos negativos el cambio es inverso. Este comportamiento es coherente con el observado en las muestras policristalinas.

En la figura 5.21 se presentan los ajustes de las curvas IV mostradas en la figura 5.20. También se comparan los valores de las distintas ramas de las curvas para analizar la simetría de las mismas.

Con respecto al estado virgen de los contactos, se observa un comportamiento cercano al lineal en ambos casos ($V_D \sim I^{0.88}$ y $V_A \sim I^{0.92}$) para todo el rango de corrientes. También se observa una pequeña asimetría en ambos casos, y de sentidos opuestos. Mientras que para el contacto A la tensión es mayor en la rama negativa que en la positiva, en el contacto B la relación es la inversa.

Para los estados positivos y negativos no se observa asimetría para los contactos en el estado de baja resistencia, mientras que los estados de alta resistencia muestran un comportamiento similar al observado en el resto de las muestras.

En cuanto a las formas funcionales de las curvas, se repite el comportamiento cercano a lineal para los estados de baja resistencia. Para los estados de alta resistencia es posible observar un comportamiento cercano al lineal para bajas corrientes y lejano del lineal para altas corrientes.

En resumen, los resultados obtenidos para la muestra monocristalina no difieren cualitativamente con los encontrados en las muestras policristalinas.

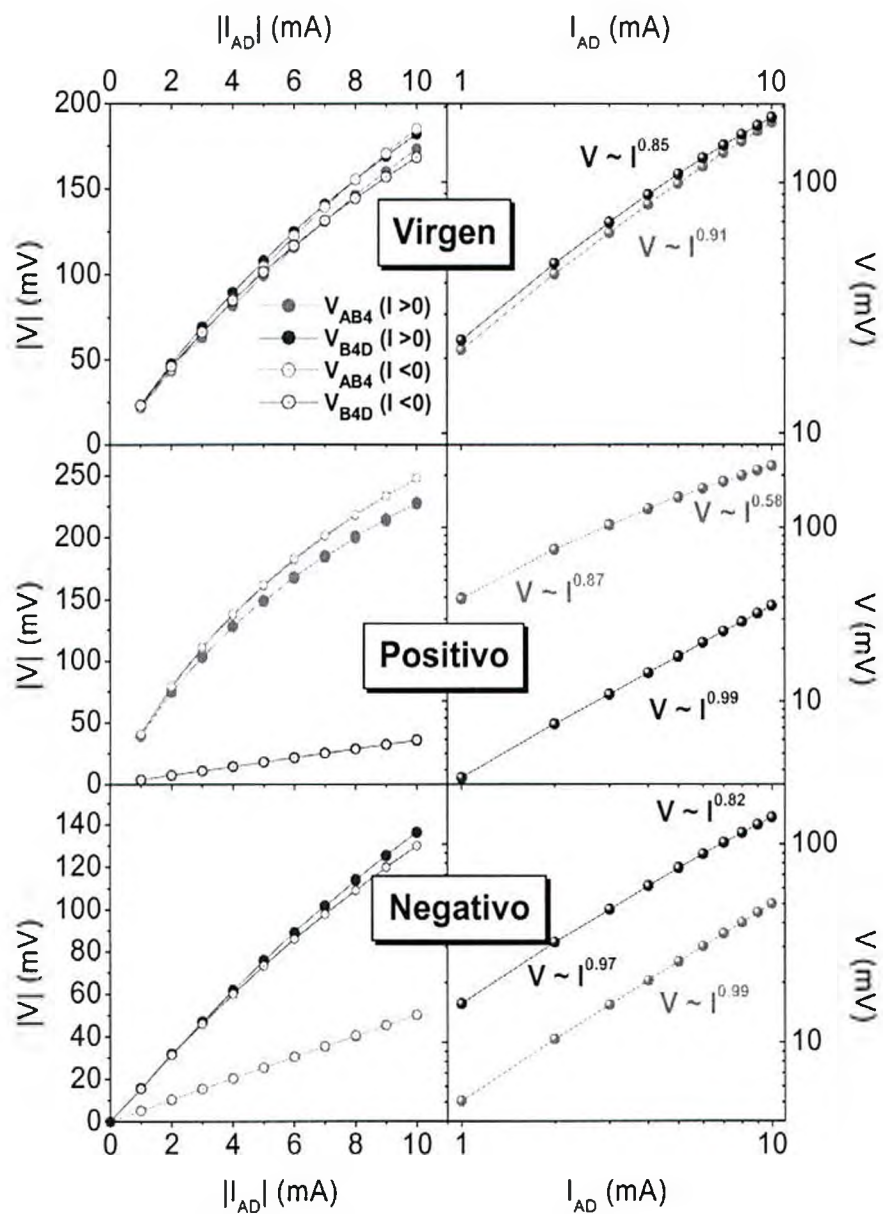


Figura 5.21: curvas IV para los distintos contactos en una muestra monocristalina de LPCMO (0.375) antes de aplicar pulsos (virgen), después de aplicar pulsos positivos y después de aplicar pulsos negativos. A la izquierda se muestran las curvas correspondientes a la rama con corriente positiva (símbolos llenos) y para corriente negativa (símbolos vacíos). A la derecha se muestran la ramas de corriente positiva en escala log-log con los ajustes correspondientes para la dependencia $V(I)$

5.3.6: Efectos del campo magnético.

La motivación fundamental de este experimento es estudiar si las inhomogeneidades originadas en la separación de fases tienen influencia en el efecto de intercambio de resistencia. Aprovechando el conocimiento que se tiene sobre el sistema LPCMO (0.3), se realizó un experimento en el cual se estudió el IR a una temperatura de 150 K mientras el estado de separación de fases fue manipulado mediante la aplicación de un campo magnético externo.

En la figura 5.22 se muestra la evolución temporal de la tensión sobre los contactos A y C, entre B y D y entre B y C (proporcional a la resistividad). También se muestra el campo magnético aplicado.

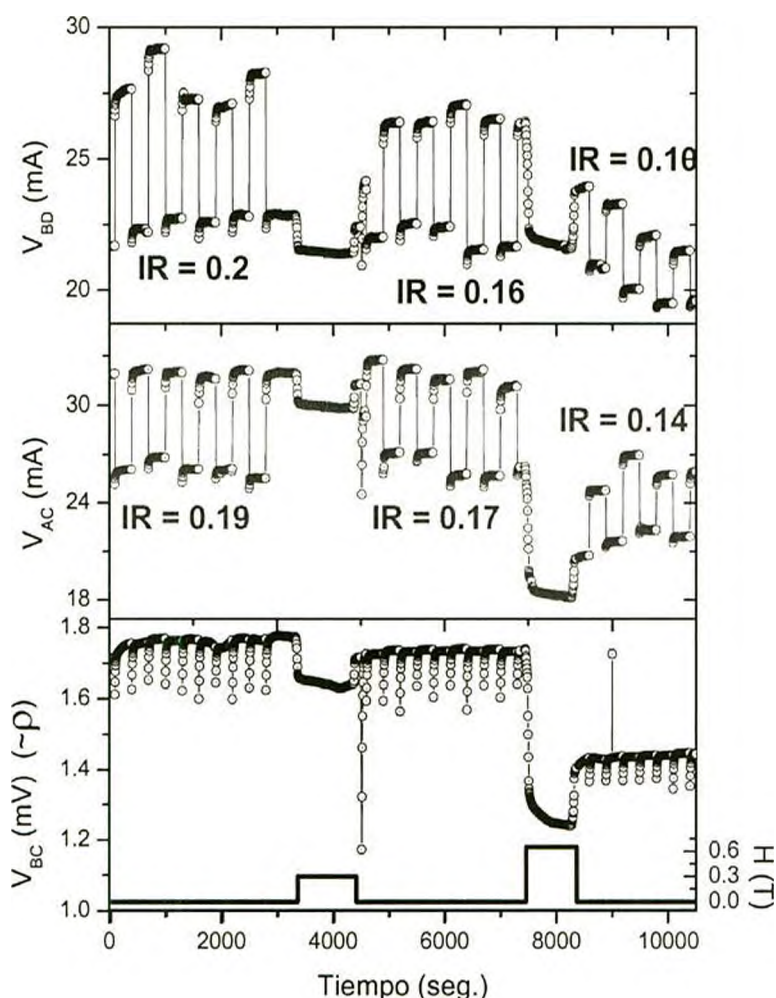


Figura 5.22: evolución temporal de la tensión entre los contactos A y C (azul), B y D (rojo), y entre B y C (negro). En líneas se muestra el campo magnético aplicado.

Antes de aplicar el campo, se observa una disminución en la resistividad de la muestra debida al crecimiento de la fase FM inducido por el campo. En IR se puede apreciar una leve tendencia en el sentido de disminuir el valor de IR luego de cada aplicación del campo. Dicha tendencia debe ser tomada con mucho cuidado ya que, como se puede ver, la determinación del valor de IR se vuelve difícil debido a las variaciones que se observan entre los valores de resistencia en los estados de alta y baja resistencia.

El mismo experimento se repitió para otras temperaturas sin que fuera posible determinar una dependencia entre IR y resistividad debido a las fluctuaciones en los valores de resistencia en los dos estados.

La conclusión que puede extraerse de estos experimentos es que las inhomogeneidades originadas en la separación de fases del sistema no tienen un rol importante en el efecto de cambio de resistencia. El hecho de encontrar el efecto inclusive a temperatura ambiente, en dónde no hay evidencias de separación de fases, refuerza esta conclusión.

5.4. Posibles explicaciones para el efecto.

En esta sección se analizarán algunos modelos teóricos que intentan explicar el efecto de intercambio de resistencia. En primer lugar analizaremos un modelo fenomenológico¹² que captura algunos elementos del efecto, (como la complementariedad y el efecto de acumulación) sin la necesidad de profundizar en el mecanismo que origina el efecto.

El origen del efecto será discutido a partir del análisis de dos modelos que proponen explicaciones diferentes al cambio de resistencia. Para esto voy a utilizar dos trabajos que, a mi entender, son los que explican más claramente los mecanismos a las que adhieren. La idea de esta sección es tener los elementos necesarios para poder analizar los resultados que se mostraron más arriba y determinar, en caso de ser posible, cuál de los modelos explica el efecto, o al menos predice la mayor parte de los resultados obtenidos.

5.4.1. Modelo de ocupación de dominios.

El modelo fenomenológico propuesto por M. Rozenberg y Col¹². considera que el sistema está separado en varias regiones (figura 5.23). Por un lado los electrodos (top y bottom), luego una región alrededor de cada uno de los electrodos (top y bottom domains) y luego la región de la muestra que se encuentra más alejada de los electrodos (middle domains).

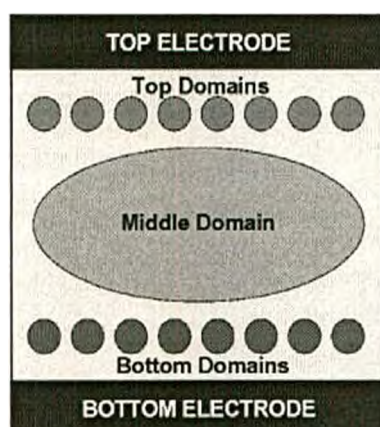


Figura 5.23: esquema utilizado para explicar el efecto por M. Ronzenberg y Col¹².

En el caso de los experimentos que se mostraron es posible pensar en una estructura similar, en la cual los electrodos corresponden a los contactos de plata, los dominios

cercanos a los electrodos serían la región de la muestra que se ve afectada por el efecto y el dominio del medio es la parte de la muestra que no cambia su resistencia al aplicar los pulsos de tensión.

Básicamente el modelo considera que los portadores van a estar ocupando los electrodos o alguno de los dominios durante todo el tiempo. La probabilidad para que un portador pase de un sitio A a uno B (ya sean estos los electrodos o dominios) está dada por

$$P_{AB} = \gamma_{AB} N_B [1 - n(B)] f_{AB}(V)$$

donde N_B es el número de estados en el dominio B, $n(B)$ es la ocupación del dominio B, γ_{AB} está relacionado con el overlap entre las funciones de onda de los portadores en los diferentes dominios y $f_{AB}(V)$ contienen la dependencia con la tensión de la probabilidad de tuneléo.

Realizando simulaciones del modelo por el método de Monte Carlo se obtienen resultados como los que se muestran en la figura 5.24

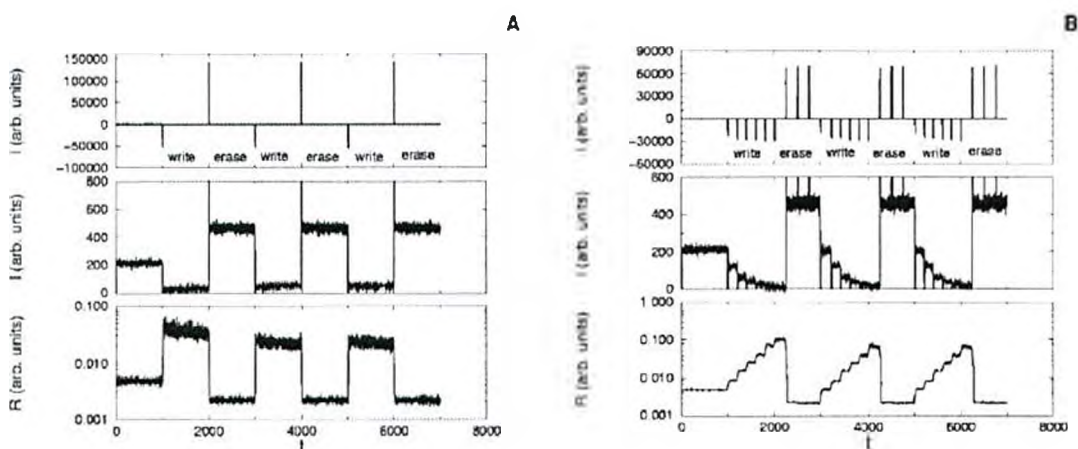


Figura 5.24: corriente y resistencia en función del tiempo para simulaciones en las cuales A) se aplican alternadamente pulsos en sentido y en el contrario y B) se aplican varios pulsos en el mismo sentido y luego en el sentido contrario.

Los resultados obtenidos de las simulaciones presentan coincidencia con algunos de los resultados obtenidos experimentalmente. En primer lugar, se observa que, al aplicar pulsos en un sentido la resistencia aumenta mientras que al hacerlo en sentido contrario la resistencia disminuye (figura 5.24 A). Esto es similar a lo que se muestra en la figura 5.2 para los experimentos sobre una muestra policristalina.

Por otra parte, los resultados que se muestran en la figura 5.24B sobre el efecto de aplicar varios pulsos en el mismo sentido, son similares a los presentados en la figura 5.7. La coincidencia es grande ya que no sólo se observa un efecto de acumulación, sino que también se observa que este efecto es mucho más notorio en el estado de alta resistencia que en el de baja resistencia.

El acuerdo es grande entre los resultados obtenidos experimentalmente y los propuestos por el modelo. Sin embargo va a ser necesario ir más allá de las predicciones del modelo para logra un conocimiento mayor sobre el efecto. Justamente el gran acierto de este modelo, que es predecir el comportamiento de la resistencia más allá del detalle sobre las características de los portadores, hace que debamos focalizar el análisis en los mecanismos involucrados.

5.4.2. Transporte de oxígeno

En el trabajo titulado “Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃”¹³, Szot. y col. realizan un estudio sobre el efecto de cambio de resistencia en films delgados de SrTiO₃. En dicho trabajo, los autores dicen que el efecto se debe a que al aplicar una tensión sobre la muestra se activa un mecanismo de transporte de oxígenos a través de la red de dislocaciones de la muestra. Las dislocaciones en los óxidos de metales de transición tienen la propiedad de formar caminos conductores eléctricos cuando se modifica localmente el contenido de oxígeno a través de un estímulo externo¹⁴.

El cambio desde el estado de baja resistencia (LRS) y el de alta resistencia (HRS) se produce cuando la corriente supera un cierto umbral, que en este caso es de 2.8 mA. El pasaje del estado de HRS al de LRS se produce cuando se aplica una corriente que supera a la umbral, pero en sentido opuesto (en el ejemplo, $I = -2.5$ mA).

En la figura 5.25 se esquematizan los aspectos básicos del mecanismo de cambio de resistencia para un caso en el cual se utilizar como contacto eléctrico el cantilever conductor de un AFM.

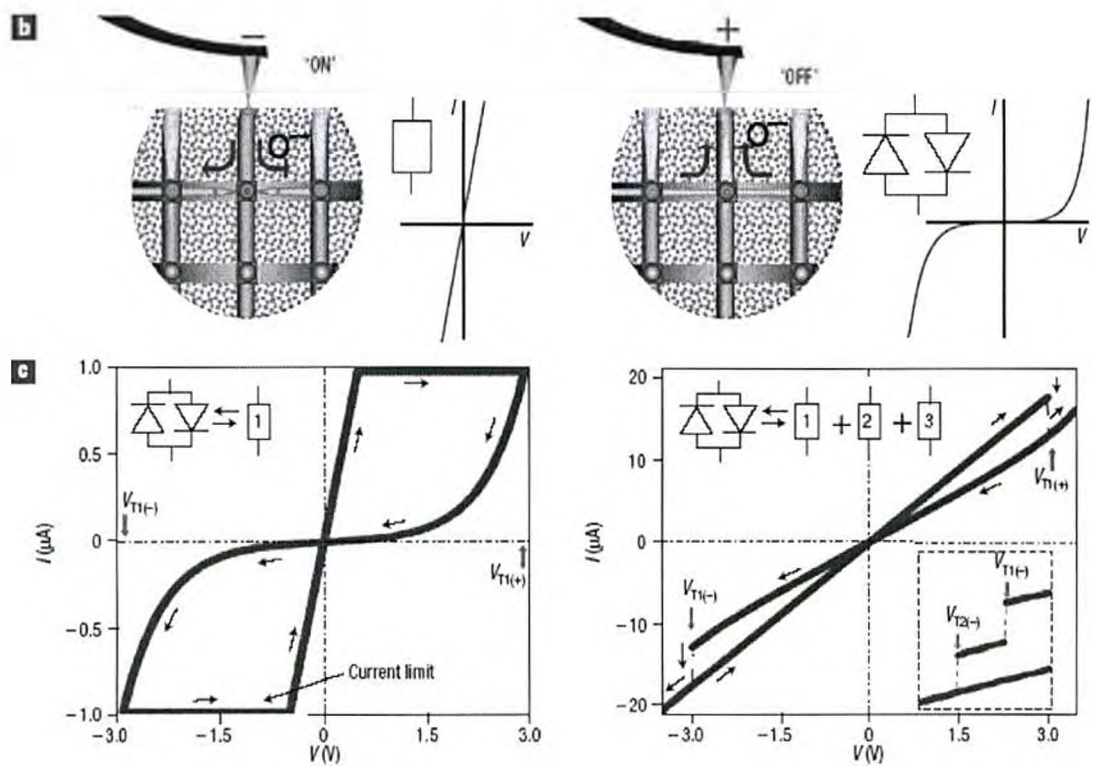


Figura 5.25 b) esquema de lo que sucede cuando se aplica una polarización sobre un dislocación individual. Las zonas sombreadas en amarillo indican un comportamiento aislante y las grises conductor. c) curvas IV simuladas para el caso de una única dislocación (izq) y tres dislocaciones (der.)

Cuando el cantilever se polariza de forma negativa respecto a la muestra, el oxígeno que se encuentra en las dislocaciones cercanas migra hacia otras regiones de la red, abriendo un canal conductor entre el cantilever y la red de dislocaciones en el interior de la muestra (que es conductora). Como consecuencia, el comportamiento de las curvas IV es de tipo Ohmico.

Por el contrario, cuando el cantilever es polarizado de manera positiva, el oxígeno que se encuentra en otras ramas de la red migra hacia la que está en contacto con el cantilever, haciendo que se interrumpa el contacto eléctrico con la red del interior del material. Esto da como resultado un comportamiento tipo aislante.

Cabe destacar que esto sucede únicamente cuando la tensión entre el cantilever y la muestra supera a la tensión umbral, la cual depende de las características locales de la red de dislocaciones.

En la figura 5.25 c se muestran simulaciones realizadas de este proceso en primer lugar para el caso de una única dislocación (izquierda). Se observa una importante histéresis entre las curvas correspondientes a los estados de alta resistencia y baja resistencia. A la derecha se muestra cómo sería el proceso para el caso en el cual el efecto de electroformación se realiza entre más de una dislocación (en este caso, tres). Se observa

que la diferencia entre las curvas de alta resistencia y baja resistencia es mucho menor en este caso que en el caso de una sola dislocación. En el inset se muestra cómo se producen saltos en la curva IV, asociados con la tensión umbral de cada una de las dislocaciones.

En resumen, la explicación del efecto propuesta por Szot y Col. indica que la migración de oxígeno en la red de dislocaciones del material es la responsable del cambio de resistencia eléctrica. El efecto de la polarización es atraer o alejar al oxígeno a la vecindad del contacto eléctrico, abriendo o cerrando el camino de la corriente hacia el interior de la red de dislocaciones, el cual presenta un comportamiento de tipo metálico.

5.4.3. Inyección de cargas.

Para analizar esta posible explicación del fenómeno me voy a basar en el trabajo de S. Tsui y Col. "Field-induced resistive switching in metal-oxide interfases"¹⁵.

En dicho trabajo los autores concluyen, basados en los estudios realizados en diversos sistemas que:

- el efecto de intercambio de resistencia es un fenómeno común a todas las interfases metal-óxido estudiadas.
- las propiedades de transporte de la superficie del material son diferentes a las del volumen del material.
- la resistencia de la interfase está dominada por un efecto de capturas de carga, sin indicación de presencia de barreras Schottky
- la capacidad de la capa de la interfase cambia al cambiar el estado de resistencia, indicando esto cambios en la distribución espacial de las cargas.

Para los experimentos se utilizaron muestras policristalinas de diversos materiales, como LaCoO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{SrFeO}_{2.7}$, $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_3$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Para medir la resistencia, tanto del volumen de la muestra como de la interfase, se utilizó el método de medición a tres terminales que se esquematiza en la figura 5.26.

En esta configuración obtienen que la resistencia del volumen permanece constante al aplicar pulsos, mientras que la resistencia de los contactos R_A y R_B cambia.

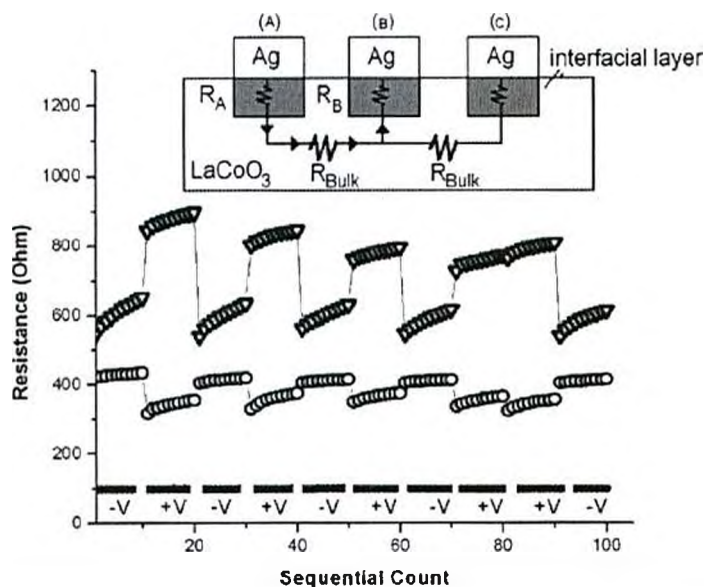


Figura 5.26: esquema experimental utilizado para medir las resistencias del volumen y de los contactos. En la figura se muestran los valores de

resistencia para el contacto A (triangulos) y B (circulos) mientras que abajo se indica el sentido de los pulsos de tensión aplicados.

Para analizar el mecanismo de transporte eléctrico, realizaron curvas IV para la interfase entre el material y los contactos. De acuerdo a la dependencia de la tensión con la corriente es posible determinar el mecanismo de conducción. Si se observa una dependencia lineal de la tensión con la corriente, se trata de un mecanismo de conducción de corriente limitada por generación de portadores a través de emisión térmica de iones (“termionic emission limited conduction” TELC). Si en cambio se observa que la corriente es proporcional al cuadrado de la tensión, se trata de una conducción limitada por carga espacialmente localizada (“space-charge limited current”, SCLC). En este caso la inyección de corriente desde el contacto es limitada por el campo eléctrico debido a las cargas localizadas en la zona de la interfase.

Por otro lado, a través del análisis de la asimetría de las curvas IV es posible determinar la presencia o no de barreras tipo Schottky (ver apéndice A).

Del análisis de las curvas IV obtenidas, concluyen que para bajas corrientes el mecanismo de conducción es TELC, mientras que para alta corriente éste es de tipo SCLC (en sus curvas, $I \sim V^{2.3}$). A través del análisis de la interfase entre el contacto eléctrico y el material, ellos estiman que el efecto se encuentra localizado en una región que no supera los 10 nm de profundidad.

En resumen, en este trabajo Tsui y col. proponen que la inyección de cargas en la vecindad de los contactos es la responsable de las variaciones de resistencia y que dicha carga se ubica en los defectos propios del material cuando se aplican pulsos de tensión.

5.5: Análisis de resultados.

En esta sección vamos a analizar los resultados obtenidos en el marco de los dos mecanismos explicados anteriormente. Intentaremos con esto determinar cuál de los dos se ajusta mejor a los resultados experimentales descriptos más arriba.

5.5.1: Intercambio de resistencia.

En cuanto a la dependencia de IR con la duración, la cantidad y la tensión de los pulsos aplicados en cada serie, se observó que ni la cantidad ni la duración parecen tener influencia en la intensidad del efecto. La tensión de los pulsos, en cambio, parece controlar la intensidad del efecto. Por debajo de una cierta tensión el efecto es muy poco notable, mientras que por encima presenta valores de IR que se mantienen aproximadamente constantes.

La dependencia del efecto con la tensión de los pulsos puede explicarse en el marco del **modelo de Szot**, siendo la tensión a la que aparece el efecto la denominada tensión umbral, propia de cada una de las ramas de la red de dislocaciones sobre la que se aplica la tensión. El hecho de tener un contacto con dimensiones de alrededor de 10 mm² hace que el proceso de electroformación se produzca sobre una gran cantidad de ramas de la red de dislocaciones, por lo que en lugar de tener una única tensión umbral, se tiene una distribución de ellas. Es por eso que la dependencia de IR con la tensión de los pulsos no es abrupta. La no dependencia de IR con la duración y la cantidad de pulsos podría deberse a la dinámica del oxígeno en la red de dislocaciones, pero es algo que en principio no está incluido en el modelo.

El **modelo de Tsui** no analiza explícitamente la dependencia de IR con la tensión de los pulsos. En dicho trabajo, los pulsos aplicados son suficientes para generar el cambio de resistencia y se mantienen en esos valores. Sin embargo, pensar en que las cargas deban superar un cierto umbral para ser inyectadas en el material no parece ser algo descabellado. La no dependencia con la duración y la cantidad de pulsos en cambio, en principio no puede ser explicado en el marco de

este modelo. Si se considera que la carga que se inyecta en la muestra es la responsable del efecto, al aplicar mayor cantidad de pulsos, o pulsos mas largos debería hacer que el efecto sea más notorio, ya que la cantidad de carga que se inyecta es mayor.

Al analizar el efecto de IR se obtuvo una complementariedad que consiste, básicamente en que, cuando se aplica sobre un contacto un pulso con una tensión mayor a la que tiene el resto de la muestra, la resistencia del contacto disminuye, mientras que si se aplica un pulso con una tensión menor a la que tiene el resto de la muestra, la resistencia aumenta. Por eso, al aplicar pulsos “positivos” ($V_D > V_A$) la resistencia de A aumenta mientras que la de D disminuye.

El **modelo de Szot** predice que el signo del cambio de resistencia es justamente el opuesto. Cuando sobre una dislocación se aplica una polarización negativa, ésta hace que el oxígeno migre hacia otras regiones de la red de dislocaciones, haciendo que la resistencia disminuya. Por el contrario, cuando la polarización es positiva, el oxígeno es atraído desde otros lugares de la red de dislocaciones haciendo que la resistencia aumente. En la Figura 5.27 se esquematiza este proceso.

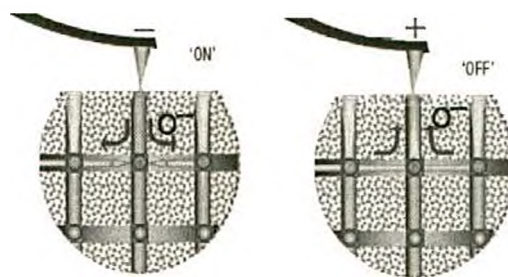


Figura 5.27: esquema del efecto de la diferencia de potencial entre la muestra y el contacto eléctrico en el modelo de Szot. Las regiones amarillas corresponden a resistencia alta y las grises a resistencia baja (ref. 13).

En el **modelo de Tsui** los cambios de resistencia son en el mismo sentido que se obtuvo en los experimentos y puede ser interpretado como un desplazamiento de cargas. Teniendo en cuenta que éstas se van a desplazar hacia la región en la cual el potencial es mayor, al aplicar un pulso positivo, las cargas que se encuentran en el contacto A se desplazarán hacia la región de muestra cercana a dicho contacto.

En el contacto D en cambio, las cargas en la vecindad del contacto D se moverán hacia el contacto, ya que la tensión en éste es mayor que en la muestra. Como consecuencia, en la región alrededor del contacto A la resistencia aumentará mientras que alrededor de D disminuirá. En la figura 5.28 se esquematiza éste mecanismo.

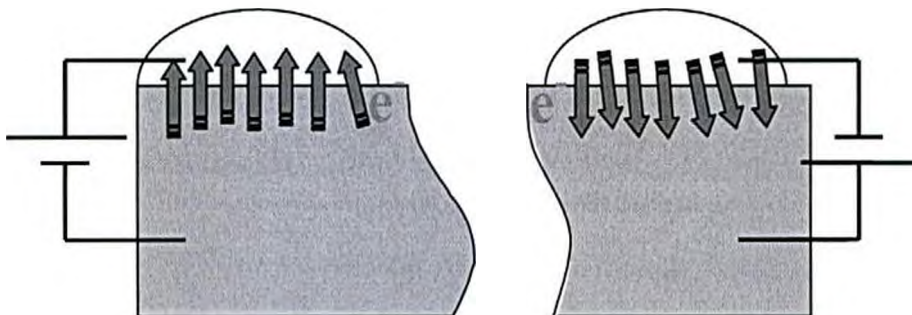


Figura 5.28: esquema del proceso de inyección de carga al aplicar pulsos de tensión.

Un resultado llamativo es que los valores del intercambio de resistencia (IR) presentan una importante dispersión, sin que fuera posible encontrar una razón, ya que todos los contactos sobre las diferentes muestras fueron hechos siguiendo el mismo proceso.

Si se considera el **modelo de Szot** para describir el efecto, esta dispersión podría estar asociada a que, si bien los contactos fueron realizados de la misma manera, es posible que en algunos casos queden pequeñas burbujas de aire atrapadas entre la muestra y la pintura de plata debido a pequeñas diferencias en la superficie de la muestra, contaminación, etc. Estas burbujas podría servir como fuentes de oxígeno para el proceso de electroformación, facilitando el cambio de estado de la red de dislocaciones del sistema.

Si se tiene en cuenta el **modelo de Tsui**, las imperfecciones presentes en los contactos podrían estar actuando como sitios en los cuales la carga queda confinada, haciendo que una fracción de la carga inyectada durante la aplicación de los pulsos pueda quedar en el contacto, haciendo que el efecto de cambio de resistencia sea menor.

En ambos casos, la dispersión en los valores de IR se encuentra relacionada con las variaciones en la terminación de cada uno de los contactos eléctricos hechos sobre la

muestra. Variaciones que son prácticamente inevitables con los métodos de construcción de contactos que contamos en el laboratorio.

5.5.2: efecto de acumulación

Cuando se aplicaron series de pulsos consecutivos sin cambiar el signo de los mismos se obtiene un incremento sucesivo del cambio de resistencia. Tanto al aplicar los pulsos positivos como al aplicar los negativos, el comportamiento de los contactos es muy similar: la resistencia del contacto en el estado de alta resistencia aumenta considerablemente más que lo que disminuye la del estado de baja resistencia. También es posible ajustar la resistencia de cada uno de los contactos con una función que va como el logaritmo de la cantidad de pulsos aplicados.

En el **modelo de Szot** es posible considerar un efecto de acumulación ya que la aplicación de los pulsos se encarga de controlar la cantidad de oxígeno que se ubica en las dislocaciones cercanas al contacto. Esto fue medido explícitamente y dicho resultado se reproduce en la figura 5.7 El comportamiento logarítmico (respecto a la cantidad de pulsos) de la acumulación puede deberse a que, a medida que las dislocaciones aumentan (disminuyen) la fracción de oxígeno, el estímulo que se aplica es menos efectivo, por lo que la cantidad de carga que se atrae (repele) es menor a medida que aumenta el número de pulsos. El hecho que el efecto de acumulación sea mucho más notorio en el caso del estado de alta resistencia que en el de baja resistencia puede deberse entonces a que la cantidad de oxígeno necesaria para que la red de dislocaciones sea aislante es muy baja por lo que, al continuar aplicando pulsos, ésta puede aumentar la cantidad de oxígeno haciendo que la resistencia aumente. En el caso del estado de baja resistencia, al aplicar los pulsos, el oxígeno presente en la red de dislocaciones es muy bajo por lo que, al continuar extrayéndolo el efecto de cambio de resistencia es menos significativo.

En el **modelo de Tsui** el efecto de acumulación se debe a que la cantidad de carga localizada alrededor del contacto en el estado de alta resistencia es cada vez mayor, por lo que la resistencia de dicho contacto aumenta. En el contacto que se encuentra en el estado de baja resistencia, la cantidad de carga localizada es cada vez menor, por lo que la resistencia tiende a disminuir. La diferencia entre las magnitudes del efecto de acumulación en los diferentes estados de resistencia se debe a que es posible aumentar la cantidad de carga presente alrededor del contacto en el estado de alta resistencia (haciendo, por ejemplo, que la región en la cual se localizan las cargas aumente sus dimensiones). En el estado de baja resistencia esto no es posible, ya que no existe una fuente de cargas dentro de la muestra, por lo que la cantidad de carga que se puede extraer de la muestra es menor.

5.5.3. curvas de tensión versus corriente

Al realizar mediciones de curvas de tensión vs corriente se encontró que:

- a) el estado de baja resistencia presenta un comportamiento lineal de la tensión como función de la corriente para todo el rango de corrientes medidas.
- b) el estado de alta resistencia presenta un comportamiento lineal para corrientes bajas, mientras que para corrientes altas presenta un comportamiento tipo $V \sim I^{\alpha}$, con α cercano a 0.7.
- c) el estado de alta resistencia es asimétrico con respecto de la corriente.

En el **modelo de Szot**, se observa que el estado de alta resistencia presenta un comportamiento no lineal que, a medida que es sometido sucesivamente al proceso de electroformación, se convierte en lineal (ver figura 5.26 c). Este se obtiene cuando la red de dislocaciones alrededor del contacto tiene una cantidad de oxígeno suficientemente baja. En cuanto a la asimetría de las curvas IV, se observa que hay una diferencia entre la tensión umbral cuando la corriente es positiva y cuando es negativa. Sin embargo, al realizar las simulaciones del

efecto (figura 5.25) no tienen en cuenta dicha diferencia, por lo que obtienen curvas que son simétricas respecto a la corriente.

En el **modelo de Tsui**, las curvas de tensión lineales para el estado de baja resistencia y no lineales para el estado de alta resistencia pueden ser explicadas a través de diferentes mecanismos de conducción. Para baja resistencia, el comportamiento lineal indica un mecanismo de conducción limitada por emisión termoiónica (TELC). Para alta resistencia el mecanismo tiene un comportamiento que puede ser interpretado como de conducción limitada por carga espacial (SCLC), ya que la dependencia obtenida para la tensión ($V \sim I^{0.7}$) es cercana a la que se espera para este tipo de conducción ($V \sim I^{0.5}$).

Por otra parte, la asimetría que se observa en las curvas de alta resistencia puede explicarse si se considera la presencia de una barrera Schottky asociada con las cargas que se acumulan en la interfase del contacto y la muestra.

5.5.4. Efectos del área de contacto.

Para estudiar los efectos del área del contacto se realizaron mediciones en una muestra sobre la cual se colocaron doce contactos eléctricos (ver figura 5.11). La idea de estos experimentos consiste en hacer aumentar el área del contacto haciendo que los pulsos sean aplicados sobre varios contactos conectados entre sí.

En la primera etapa los pulsos fueron aplicados entre el contacto D4 y los diferentes contactos A de manera individual (figura 5.12). De esta manera se analizó el comportamiento de cada contacto por separado, obteniendo valores de IR entre 1.1 y 1.6 para los diferentes contactos.

Cuando se realizaron medidas agrupando a los distintos contactos A, haciendo que los pulsos (y la corriente de medición) pasara por más de un contacto (figura 5.14), se observó una variación en los valores de IR. El IR para el contacto A muestra una disminución al aumentar el área del contacto, llegando a que el efecto no se observe cuando los pulsos se aplican sobre los 4 contactos A conectados (figura 5.16). Sobre el contacto D4 se observan fluctuaciones al aumentar el área de A, con valores de IR que llegan hasta 1.

Es necesario analizar con un poco más de cuidado los resultados de IR obtenidos sobre los contactos A cuando éstos se agrupan.

Si tenemos el caso de los cuatro contactos A conectados entre sí, los valores de resistencia obtenidos a partir de la tensión AB_2 son en realidad debidos a las resistencias de cada uno de los contactos A en paralelo. Por lo tanto, ese valor IR no debe ser comparado con los resultados de los contactos A individualmente, sino que debe compararse con el obtenido del paralelo de los cuatro valores en el estado de alta resistencia y en baja resistencia.

Si definimos $R_{eq}^- \equiv R_1^- // R_2^- // R_3^- // R_4^-$ y $R_{eq}^+ \equiv R_1^+ // R_2^+ // R_3^+ // R_4^+$ (dónde los valores de R pueden obtenerse de la medición mostrada en la figura 5.12) y calculamos el IR_{eq} , obtendremos un valor de 1.6. Este resultado sería el esperado si, al aplicar los pulsos en todo el grupo de contactos, cada uno se comportara de la misma manera que lo hace cuando se aplican los pulsos individualmente. La diferencia entre el IR_{eq} y el medido indica que el efecto de los pulsos se está “repartiendo” entre los diferentes contactos y que la disminución de IR con el área no es un artificio originado al agrupar los diferentes contactos A.

En el **modelo de Szot** ésta dependencia con el área no es de esperar. De acuerdo a este modelo, el efecto de los pulsos de tensión es generar una diferencia de potencial que posibilite el desplazamiento del oxígeno en la red de dislocaciones. Si se aplica el pulso entre más de un contacto, lo único que se hace es aumentar la cantidad de ramas de la red de dislocaciones que estarán sometidas a la misma diferencia de potencial. Dado que los oxígenos intervinientes se encuentran o bien en el resto de la red de dislocaciones o bien en las burbujas de aire atrapadas entre el contacto eléctrico y la muestra, el comportamiento de cada contacto de manera individual sería igual al que tendría cuando se aplican los pulsos entre varios contactos unidos entre sí.

En el **modelo de Tsui** en cambio, la dependencia de IR con el área se debe simplemente a que la carga inyectada por los pulsos, al aumentar el área, debe repartirse por regiones mayores de la muestra, haciendo

que la variación de carga local entre los estados de alta y baja resistencia se menor.

De acuerdo a lo observado respecto al efecto de acumulación, la resistividad cambia como el logaritmo del número de pulsos aplicados en el mismo sentido. Si se considera que cada pulso aplicado inyecta una cierta cantidad de carga, es posible escribir a la resistencia en los estados de alta resistencia y baja resistencia como

$$\rho^+(q) = \rho_0 + \alpha^+ \log(q)$$

$$\rho^-(q) = \rho_0 - \alpha^- \log(q)$$

Si se desprecia la diferencia de área de los contactos A, y se considera que al aplicar los pulsos sobre más de un contacto la carga se distribuye uniformemente entre todos los contactos, es posible calcular el IR_{cq} para n contactos como

$$IR_{cq}(n) = \frac{2(\alpha^+ + \alpha^-) \log\left(\frac{q}{n}\right)}{2\rho_0 + (\alpha^+ - \alpha^-) \log\left(\frac{q}{n}\right)}$$

En la figura 5.29 se grafica esta expresión en función de la cantidad de carga que se inyecta sobre cada contacto (q/n). Para realizar el cálculo de IR_{cq} se tomaron valores de ρ_0 y α de modo de obtener valores semejantes a los experimentales. Se consideró como unidad de carga a la que se inyecta cuando se aplican los pulsos a través de un único contacto ($n = 1$). Los puntos azules en la figura indican los valores de IR obtenidos experimentalmente (extraídos de la Figura 5.16).

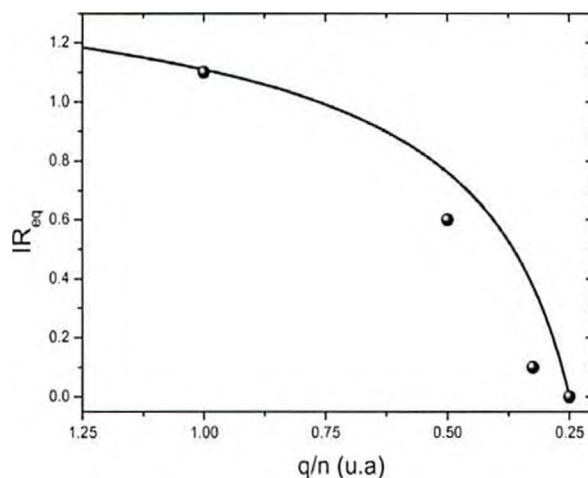


Figura 5.29: IR_{eq} en función de la cantidad de carga inyectada sobre cada uno de los contactos. Los puntos azules corresponden a resultados medidos experimentalmente.

Otro resultado obtenido al analizar los efectos del área de los contactos fue el obtenido al aplicar los pulsos por dos contactos A unidos y luego medir independientemente la tensión sobre cada uno de estos (figura 5.17). De acuerdo a este resultado se confirma el hecho de que, al aplicar los pulsos sobre más de un contacto el efecto se distribuye entre los dos. La nueva conclusión aparece cuando se comparan los valores de IR que se obtienen al medir sobre cada uno de los contactos por separado. Si bien los pulsos se aplicaron sobre los dos contactos, el efecto sobre el contacto A3 es mucho mayor que el que se observa en el contacto A2. En particular el contacto A3 presenta un comportamiento inusual. Cuando se aplican pulsos positivos sobre A2 y A3, ambos contactos quedan en el estado de alta resistencia, pero al aplicar pulsos negativos, sólo A2 pasa al estado de baja resistencia. Esto puede verse claramente en las curvas IV que se muestran en la figura 5.18, ya que luego de aplicar pulsos negativos, las curvas IV obtenidas para A3 y para D4 son prácticamente iguales. Estas diferencias pueden ser interpretadas en el marco de ambos modelos como resultado de las variaciones en la fabricación de los contactos.

En resumen, los efectos de cambio de IR con el área pueden ser interpretados en el marco del modelo de Tsui, pero no en el modelo de Szot.

5.5.5: el efecto sobre una muestra monocristalina.

Para estudiar los efectos que podrían tener los bordes de los granos de las muestras policristalinas, se estudió una muestra monocristalina. Los resultados obtenidos no difieren notablemente de los obtenidos en las muestras policristalinas.

En el **modelo de Szot** no se espera un cambio en el efecto, ya que éste sucede en la red de dislocaciones del material. El hecho de contar con una muestra monocristalina puede favorecer el ordenamiento de la red de dislocaciones, ya que éstas tienden a ordenarse siguiendo las direcciones cristalográficas, pero esto sería apreciable en el volumen del material, mientras que la clave del efecto se encuentra en la superficie de la muestra.

En el **modelo de Tsui** el hecho de no encontrar mayores diferencias entre los resultados para muestras policristalinas y monocristalinas puede dar información acerca de la ubicación de las cargas inyectadas en el material. Al no haber dependencia con la presencia o no de bordes de grano, sabemos que no es ahí en dónde las cargas tienden a acumularse.

En resumen, ambos modelos contemplan la falta de variaciones al realizar las mediciones sobre una muestra monocristalina y sobre una policristalina.

5.5.6: Efectos del campo magnético.

Al analizar la influencia de los cambios en el estado de separación de fasces del sistema afectan al efecto de intercambio de resistencia, se obtuvieron resultados que no fueron del todo certeros. En el caso de la medición a 150 K se observa una disminución de los valores de IR a medida que la resistividad del volumen de la muestra cambia. Sin embargo, para otras temperaturas no fue posible encontrar la misma tendencia, ni otra. Por lo tanto, el resultado a interpretar a partir de estos resultados deberá ser la nula (o poca) dependencia del efecto con los cambios de fracción FM de la muestra.

Para el **modelo de Szot**, un cambio en la cantidad de fase FM del sistema no debería tener una influencia importante siempre que éste no afecte a la red de dislocaciones sobre la que se produce el efecto.

Para el **modelo de Tsui**, este resultado nos aporta una conclusión adicional: los lugares en los cuales se inyectan las cargas no parecen estar relacionados con las regiones en las cuales hay separación de fases. Esta conclusión puede verse reforzada en el hecho que el efecto también se observa a temperatura ambiente, en donde el sistema no presenta separación de fases.

5.6. Cambio de resistencia en función de la temperatura

En la sección anterior concluimos que el mecanismo que mejor se ajusta a los resultados obtenidos experimentalmente es el de inyección de carga. De acuerdo a los resultados provenientes de medir sobre una muestra monocristalina y la falta de cambios en el efecto al aplicar campo magnético, se llegó a la conclusión que la carga inyectada se ubica en el volumen de la muestra (en la región cercana a los contactos eléctricos). Esto podría dar lugar a un cambio local en el dopaje de la muestra, el cuál podría ser el responsable de los cambios de resistencia. Los diferentes estados de resistencia corresponderían a diferentes dopajes de la muestra en la región cercana al contacto eléctrico. En la Figura 5.30 se muestra la resistencia en función de la cantidad de Ca en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ para temperatura ambiente y una temperatura de 100 K.

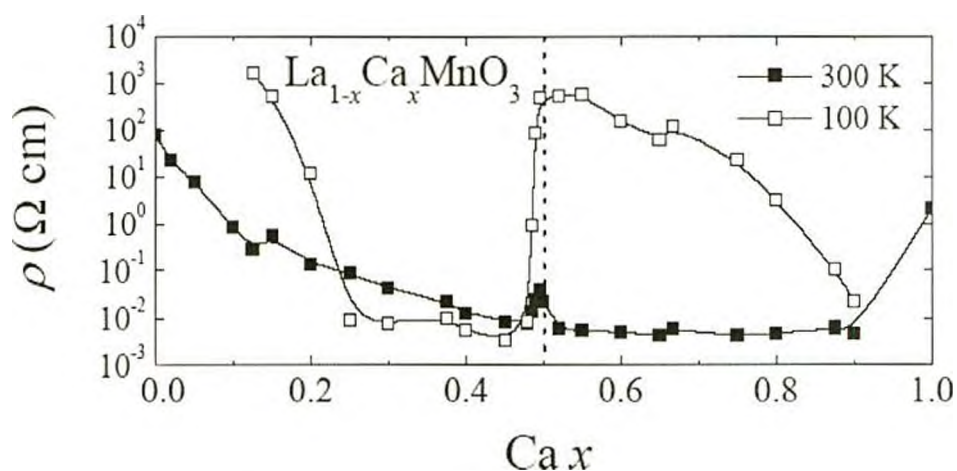


Figura 5.30: resistividad en función de la cantidad de Ca en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a temperatura ambiente y a 100 K. (Ref. 16).

Al aumentar la cantidad de Ca disminuye la cantidad de Mn^{+3} , por lo que la cantidad de portadores de carga disminuye. Consideremos la región de concentraciones cercana a $x = 0.375$. Al aumentar el número de portadores, la resistencia eléctrica aumenta. El sentido del cambio de resistencia es coherente con el observado al inyectar carga cuando se aplican pulsos de tensión. Por lo tanto, es probable que el cambio que se produce en la muestra al aplicar los pulsos sea efectivamente cambiar el dopaje localmente. Para corroborarlo, en ésta sección se mostrarán resultados experimentales en función de la temperatura que serán comparados con resultados provenientes de realizar simulaciones numéricas. Esto permitirá conocer cuál es el efecto que las cargas inyectadas tienen sobre el sistema.

5.6.1. Resultados experimentales

Para analizar los efectos de la temperatura vamos a utilizar una muestra de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ sobre la cual se colocaron cuatro contactos pegados con pintura de plata.

En la figura 5.31 se muestran los resultados que se obtienen al enfriar la muestra a una velocidad de enfriado de 1 K/min mientras se aplican, cada 90 segundos, series de 10 pulsos de 10 V y 2 ms de duración, alternando el signo de los pulsos entre serie y serie.

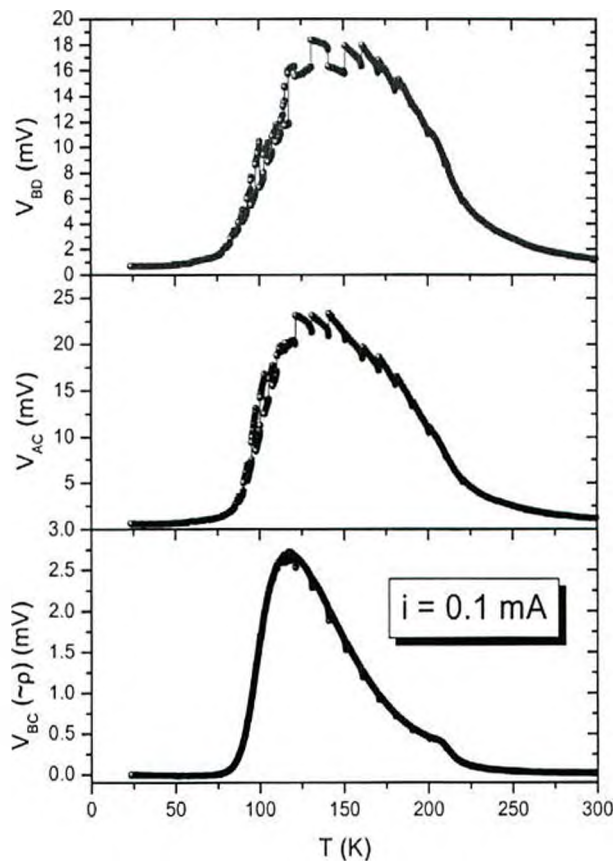


Figura 5.31: tensión en función de la temperatura para una muestra policristalina de LPCMO (0.3) que es enfriada a una velocidad de 1 K/min mientras se aplican series de 10 pulsos de 10 V y 2 ms cada 90 seg. El signo de los pulsos se alterna entre serie y serie. La corriente de medición es de 0.1 mA.

En primer lugar se aprecia una diferencia notable en la “forma general” (sin detenernos en los efectos de los pulsos) entre las curvas correspondientes a V_{AC} y V_{BD} con respecto a la curva de V_{BC} . Si bien las tres curvas presentan un comportamiento similar, con valores altos en la región de temperatura intermedia, la curva de V_{BC} presenta un crecimiento más abrupto que las otras dos. Se puede observar el cambio de resistencia debida a los pulsos aplicados tanto en V_{AC} como en V_{BD} , mientras que en V_{BC} se

observan pequeños picos, relacionados con el calentamiento de la muestra mientras se aplican los pulsos.

Con respecto al efecto de calentamiento, es interesante notar un detalle sobre el sentido del calentamiento de la muestra según ésta se encuentre en la región que presenta comportamiento aislante o tipo metálico.

En la figura 5.32 se muestra la tensión sobre BC en función de la temperatura con una ampliación de la curva en la región de alta temperatura (aislante) y baja temperatura (metálica).

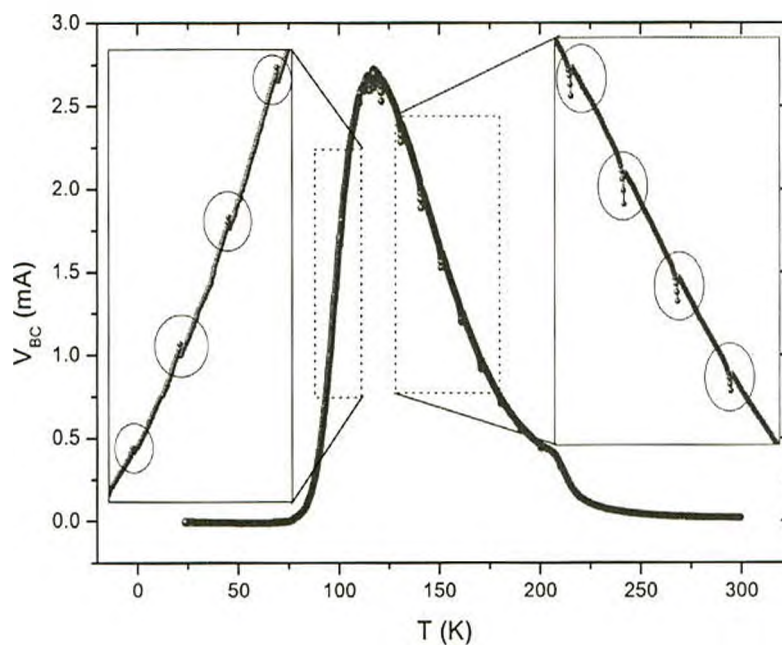


Figura 5.32: V_{BC} en función de la temperatura mientras se aplican series de 10 pulsos de 10 V y 2 ms cada uno alternando el signo. Los inset muestran una ampliación de partes de la curva en las cuales se observa el efecto de calentamiento Joule cuando se aplican los pulsos.

En la región aislante de la curva se observa que al aplicar los pulsos la resistividad baja y recupera rápidamente la curva “original”. Esto se debe a que en éste rango de temperaturas la resistencia disminuye al aumentar la temperatura, por lo que esos picos indican que la muestra se calentó cuando se aplicaron los pulsos.

Del otro lado de la curva, en la parte metálica, los picos de la resistencia son en el sentido contrario, ya que en este rango de temperaturas, la resistencia aumenta al aumentar la temperatura.

Algo a tener en cuenta es la magnitud del efecto de calentamiento, que es muy inferior al observado en los experimentos de calentamiento por efecto Joule mostrados en el

Capítulo 4. Esto se debe a que el tiempo durante el cual se aplica la corriente alta en este tipo de mediciones es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que en los mostrados en el Capítulo 4.

Volviendo al efecto de intercambio de resistencia, es posible calcular, para cada temperatura en la cual se aplican los pulsos, el valor de IR correspondiente para así obtener la dependencia de IR con la temperatura. En la figura 5.33 se presentan los resultados obtenidos al realizar este cálculo a partir de los datos obtenidos para una muestra policristalina con concentración de Pr = 0.3 y para una con concentración de Pr = 0.32. En la figura también se pueden ver las curvas correspondientes a la tensión sobre los contactos B y C, las cuales son proporcionales a la resistividad.

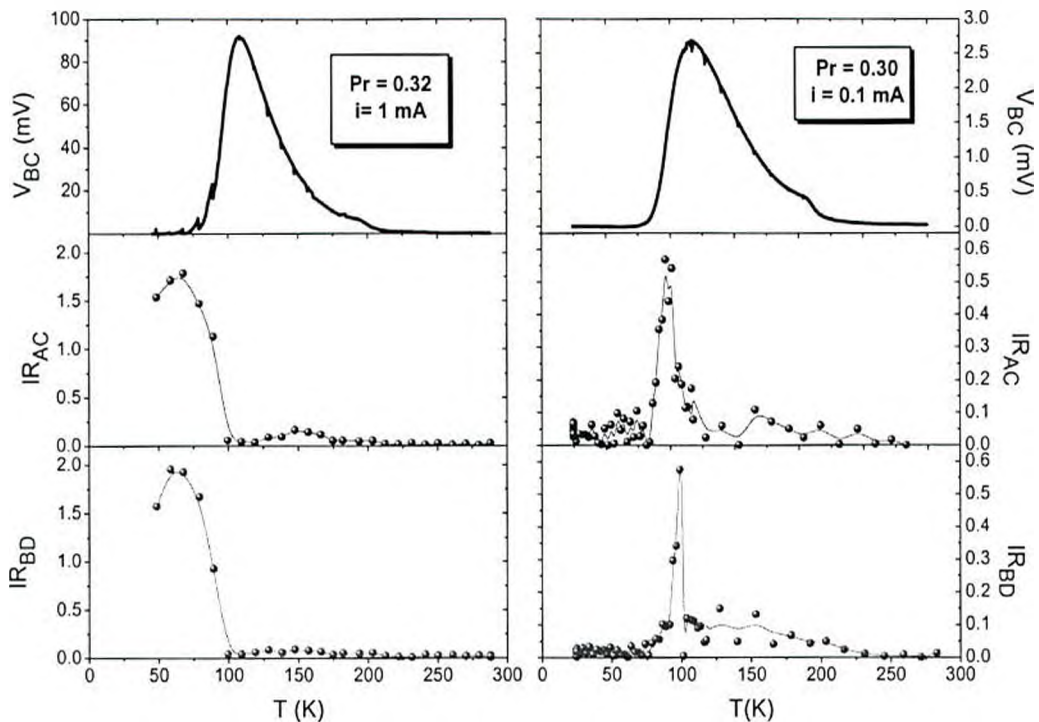


Figura 5.33: IR en función de la temperatura para muestras policristalinas de LPCMO con concentración de Pr = 0.32 (izq.) y Pr = 0.3 (der.). En los paneles superiores se muestran las curvas de tensión sobre los contacto B y C, las cuáles son proporcionales a la resistividad de la muestra.

Se puede observar que el comportamiento de IR para los diferentes contactos sobre la misma muestra es muy similar.

Para la muestra con $Pr = 0.32$ se obtienen bajos valores de IR para temperaturas por encima de 100 K y un pico con valores cercanos a 2 a una temperatura cercana a los 75 K.

Para la muestra con $Pr 0.30$ el comportamiento es similar al de la muestra con 0.32, aunque los valores de IR son inferiores a los obtenidos en la otra muestra. Para temperaturas por encima de los 100 K y por debajo de los 75 K, los valores de IR son cercanos a 0.1, mientras que alrededor de $T = 100$ K se observa un pico en IR que llega a valores cercanos a 0.5.

Para comprender el origen de éste comportamiento de IR va a ser necesario tener en cuenta el mecanismo por el cual se produce el efecto de cambio de resistencia. En el Capítulo 5 se concluyó que la aplicación de los pulsos de tensión hace que se inyecten cargas en la región de muestra cercana al contacto. Como éstas cargas no se ubican ni en la región intergranular de las muestras policristalinas, ni en las regiones de separación de fases, podemos pensar que se agregan a la conducción eléctrica, haciendo que la cantidad de electrones eg cambie en la región cercana al contacto. Para corroborar esta imagen, en la próxima sección, se mostrarán resultados provenientes de simulaciones numéricas realizadas por Marcelo Rozenberg en este sistema.

5.6.2. Simulaciones numéricas¹⁷

Para las simulaciones se resolvió un hamiltoniano de doble intercambio utilizando la técnica de teoría de campo medio dinámico de la misma manera que lo hizo Furukawa¹⁸. El hamiltoniano fue resuelto en función de la temperatura para diferentes dopajes (δ) y luego, utilizando un modelo de Drude se calculó la resistividad. En la figura 5.34 se muestran dichos resultados en función de la temperatura para diferentes dopajes.

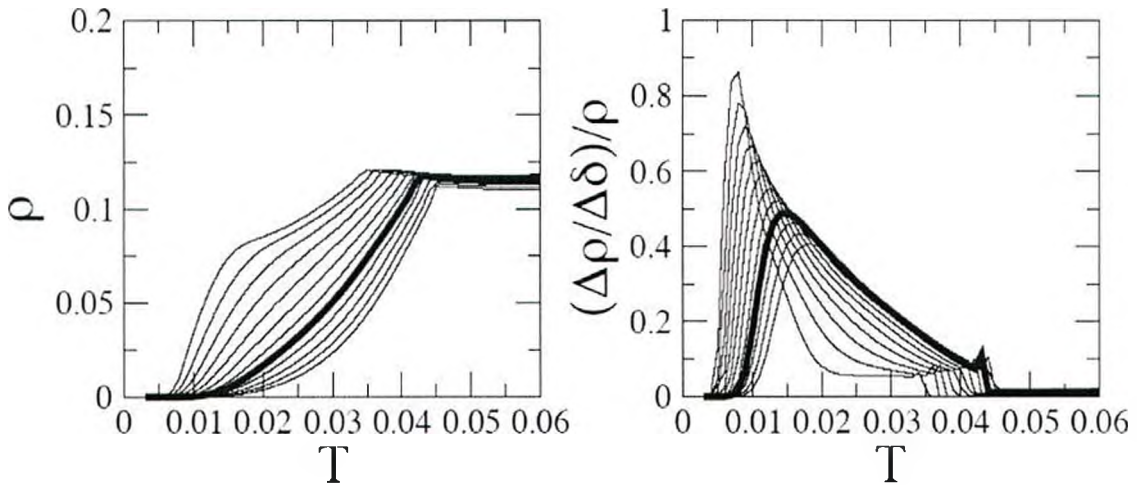


Figura 5.34: izquierda: resistividad en función de la temperatura para δ variando entre 0.16 y 0.4 con un paso de 0.02 (de izquierda a derecha). Derecha: variación de la resistividad con el dopaje ($\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta\delta}$).

Esta cantidad es proporcional a IR determinado experimentalmente. En ambos casos la línea más gruesa corresponde a un dopaje de 0.3

Se observa una fuerte dependencia de la resistividad con el dopaje, que es común en todos los sistemas de electrones fuertemente correlacionados.

A partir de la resistividad es posible calcular como varía la resistividad con el dopaje para diferentes temperaturas. Si se normaliza a esa variación con la resistividad del sistema sin que se cambie el dopaje se obtiene

$\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta\delta}$, que es proporcional al IR

definido a partir de los resultados experimentales. En la figura 5.34 se muestra como evoluciona este valor con la temperatura para distintos dopajes. Se puede observar un pico en los valores de $\frac{1}{\rho} \frac{\Delta\rho}{\Delta\delta}$ para temperaturas por debajo de la temperatura para la cuál

la resistividad presenta su transición metal aislante. Este comportamiento es similar al que se observó para IR en función de la temperatura, lo que puede interpretarse como un indicio de que el mecanismo por el cuál el sistema cambia su resistencia eléctrica al aplicar pulsos de tensión es un cambio de dopaje debido a las cargas que son inyectadas en la región cercana al contacto eléctrico.

5.7: Conclusiones.

En este Capítulo se mostraron algunos resultados experimentales asociados al efecto de cambio de resistencia inducido por pulsos de tensión en manganitas. Dichos resultados se discutieron en el marco de un modelo basado en el transporte de oxígeno en una red de dislocaciones dentro de la muestra (Szot) y en el marco de un modelo de inyección de cargas en el material (Tsui).

Ambos modelos tienen en común algunos elementos, como ser la presencia de un estado de baja resistencia (en el cual la dependencia de la tensión con la corriente es lineal) y un estado de alta resistencia (en el cual la dependencia de la tensión con la corriente no es lineal). También comparten el hecho de que la región de la muestra que domina los cambios de la resistencia se encuentra en la superficie de la misma, alrededor de los contactos eléctricos por los que se aplican los pulsos.

Ambos modelos también comparten la fuerte dependencia de la intensidad del efecto con los detalles asociados a la construcción y estado de los contactos eléctricos, hecho que se ve claramente reflejado en la dispersión que se obtiene para los valores de IR.

Sobre las diferencias entre los dos modelos, la primera se encuentra en el sentido de efecto. Mientras que para Szot al aplicar una diferencia de potencial positiva entre la muestra y el contacto, este aumenta su resistencia, nosotros observamos que el efecto es opuesto. Este comportamiento coincide con el predicho por el modelo de Tsui de inyección de cargas.

En cuanto al efecto de acumulación, en ambos modelos es posible explicarlo. Sin embargo, existe un aspecto contradictorio entre la dependencia del efecto con la cantidad de pulsos cuando se los aplica separados por tiempos cortos (2 ms) y tiempos mas largos (100 seg.). Mientras que en el primer caso no se observó dependencia alguna de IR con el número de pulsos, en el segundo caso se observó una acumulación del efecto.

Otra diferencia importante entre ambos modelos es cómo depende éste del área del contacto. Para Szot el efecto no debería cambiar si el área aumenta, mientras que en nuestro caso observamos dicha variación. En el marco del modelo de Tsui, este hecho pudo ser interpretado como una distribución de la carga inyectada por los pulsos entre los distintos contactos eléctricos. Al calcular la IR_{eq} se observó que, efectivamente, ésta disminuía al aumentar la cantidad de contactos eléctricos.

El hecho de que no se encontraran diferencias entre los resultados con muestras policristalinas y monocristalinas puede ser comprendido en el marco de ambos modelos,

como así también la falta de dependencia del efecto con las propiedades del volumen de material.

A partir de este análisis es posible concluir que el efecto de intercambio de resistencia que medimos se debe a la inyección de cargas eléctricas en la región de la muestra cercana al contacto eléctrico más que al transporte de oxígeno. Esta conclusión se basó fundamentalmente en que las curvas de tensión del estado de alta resistencia pudieron ser ajustadas con una dependencia tipo $I^{0.5}$.

Para determinar cuál es el efecto de las cargas inyectadas en la muestra, se realizaron mediciones del efecto en función de la temperatura. Los resultados obtenidos experimentalmente mostraron una alta coincidencia con los obtenidos al realizar simulaciones de la resistividad en función de la temperatura para diferentes dopajes. Esto indica que las cargas que se inyectan en el sistema pasan a ocupar la banda de electrones e_g , responsables del transporte eléctrico en este tipo de sistemas.

Si bien los aspectos generales del mecanismo de cambio de resistencia han sido analizados a lo largo de este Capítulo, aún queda mucho trabajo por realizar antes de lograr tener un control absoluto sobre el efecto. Uno de los aspectos que no fue tenido en cuenta en este trabajo es la dependencia del efecto con el metal que forma el contacto eléctrico, ya que siempre se utilizó pintura de plata. La utilización de otros metales seguramente introducirá cambios en la interfase, haciendo que aparezcan barreras Schottky diferentes al cambiar el nivel de Fermi del metal. Estos cambios pueden hacer que se favorezca o no la inyección de carga.

En cuanto a los aspectos relacionados con la gran dispersión observada en los resultados de IR, ésta podría ser dominada si se lograra una mayor control del proceso de fabricación de contactos. Esto involucraría un trabajo utilizando litografía y depósito del contacto en atmosfera controlada.

5.8-Referencias

- ¹ S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **36**, 1469 (1968).
- ² Yu. G. Krigery col., J. Struct. Chem. **34**, 966 (1993).
- ³ H. J. Hovel y J. J. Urgell, J. Appl. Phys. **42**, 5076 (1971).
- ⁴ W. R. Hiatt y T. W. Hickmott., Appl. Phys. Lett. **6**, 106 (1965).
- ⁵ T. W. Hickmott, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 828 (1969).
- ⁶ K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **36**, 184 (1965).
- ⁷ F. Argall, Solid-State Electron. **11**, 535 (1968).
- ⁸ J. F. Gibbons y W. E. Beadle, Solid-State Electron. **7**, 785 (1964); J. C. Bruyere y B. K. Chakraverty, Appl. Phys. Lett. **16**, 40 (1970).
- ⁹ S. Q. Liu y col., Appl. Phys. Lett. **76**, 2749 (2000).
- ¹⁰ A. Baikalov y col, Appl. Phys. Lett., **83**, 957 (2003)
- ¹¹ S. Tsui y col., Am. Phys. Soc. **48**, 856 (2003).
- ¹² M. Rozenberg y Col, Phys. Rev. Lett. **92**, 178302 (2004)
- ¹³ Szot y Col, Nature Mat. **5**, 312-320 (2006)
- ¹⁴ Szot y Col, Phys. Rev. Lett. **88**, 75508 (2002) ; Szot y Col., Appl. Phys. Lett. **60**, 1190-1192 (1992)
- ¹⁵ S. Tsui y Col., Apl. Phys. Lett. **85**, 317-319 (2004)
- ¹⁶ K. H. Kim y col, arXiv/cond-mat. 0212113
- ¹⁷ *Los resultados que se presentan en esta sección fueron obtenidos a partir de simulaciones numéricas realizadas por M. Rozenberg y no son parte de mi trabajo de doctorado. Sin embargo, éstos resultados permiten completar una interpretación del efecto de cambio de resistencia, por lo que serán incluidos a pesar de no haber sido fruto de mi trabajo*
- ¹⁸ N. Furukawa, Physics of Manganites, editado por T. A. Kaplan y S. D. Mahanti, Plenum, New York, (1999).

6. Conclusiones Generales

A lo largo de estas páginas hemos discutido diferentes aspectos observados en ciertas manganitas, comenzando con la separación de fases y terminando con los cambios de resistencia de contacto por pulsos de tensión.

Encontramos, a partir de distintas mediciones de magnetización y resistividad, que el estado de separación de fases presenta diferentes comportamientos de acuerdo a la temperatura y el campo que se esté utilizando. Distinguiendo entre separación de fases estática y dinámica fue posible contruir un diagrama H-T en el cual se encuentran los diferentes comportamientos.

Por otro lado, mediante el estudio de las relajaciones luego de aplicar diferentes campos magnéticos se pudo determinar el estado de equilibrio del sistema en función de la temperatura. Al comparar dicho estado con el que se obtiene al medir mientras la muestra se está enfriando, se observó que la diferencia más grande entre esos estados coincide con el rango de temperaturas en el cual el sistema presenta separación de fases dinámica.

Sobre el estudio del efecto de cambio de resistencia por pulsos de tensión, se analizaron varios experimentos en el marco de distintos modelos propuestos por otros autores para explicar el efecto. La conclusión mas importante es que los experimentos que se realizaron señalan como responsable de los cambios de resistencia a la inyección de cargas cuando se aplican los pulsos. Estas cargas inyectadas pasarían a formar parte de la banda de conducción del material, por lo que tendrían como efecto un cambio local del dopaje del sistema alrededor del contacto por el que se aplica el pulso.

A pesar de las diferencias entre los temas estudiados, existen elementos en común que intentaré analizar.

El primer elemento a tener en cuenta está relacionado con las técnicas que se utilizaron y las conclusiones que permitieron alcanzar. En todos los casos se midieron cantidades macroscópicas que permitieron llegar a conclusiones respecto al comportamiento del sistema a nivel microscópico.

Al medir la magnetización de una muestra con un tamaño del orden de los milímetros fue posible comprender aspectos relacionados con las fases que coexisten, cuyo tamaño es típicamente del orden de los micrones. Es necesario aclarar en este punto que para llegar a dichas conclusiones asumimos la presencia de la separación de fases que puede ser observada utilizando distintas técnicas como microscopía electrónica de transmisión o de fuerza magnética.

Cuando medimos la resistencia eléctrica entre contactos con tamaños del orden de los milímetros fue posible sacar conclusiones sobre el comportamiento de la muestra en regiones del orden de los nanómetros alrededor del contacto.

Otro elemento que tienen en común es el relacionado con la “memoria”. En todos los casos fue posible “escribir” utilizando un estímulo externo algo que quedó “grabado” en el sistema y que pudo ser “leído” a través de mediciones macroscópicas.

En el caso de la separación de fases, la escritura se realizó al aplicar un campo magnético o una corriente alta durante un tiempo largo. Los efectos quedaron grabados en la fracción de fase FM y al medir luego la magnetización y la resistividad fue posible realizar la lectura.

Por otro lado, cuando se escribió aplicando pulsos de tensión sobre los contactos, fue posible leer al medir la resistencia de contactos. En éste caso lo que se escribió quedó grabado en el dopaje de la región cercana al contacto.

También fue posible observar que el sistema presenta un comportamiento estático o dinámico de acuerdo a si alguna propiedad evoluciona con el tiempo.

Al analizar la separación de fases se observó un comportamiento dinámico en un determinado rango de temperaturas y campos magnéticos. En este caso la cantidad que cambia con el tiempo es la fracción de fase FM.

Cuando se analizó el efecto de cambio de resistencia de contactos, el comportamiento dinámico se observó para las tensiones que se obtienen al aplicar los pulsos. La cantidad que cambia con el tiempo es, en este caso, el dopaje de la región cercana al contacto eléctrico.

Pero sin dudas, el elemento que subyace a los temas estudiados en esta Tesis es el de las inhomogeneidades. Los efectos dinámicos que se observan en la magnetización son el producto de cambios de proporción entre las distintas fases que componen al sistema.

También el efecto de cambio de dopaje al aplicar pulsos de tensión es posible debido a que la presencia del contacto eléctrico favorece al cambio alrededor del mismo.

Tanto la escala temporal asociada a las variaciones de las diferentes cantidades, como la intensidad de los estímulos necesarios para cambiar el estado del sistema se encuentran dominadas por las características de las inhomogeneidades.

Podemos concluir entonces que a pesar de las notables diferencias entre los efectos estudiados, es posible encontrar similitudes, todas ellas originadas en la presencia de inhomogeneidades.

Apéndice A

Teoría de medio efectivo.

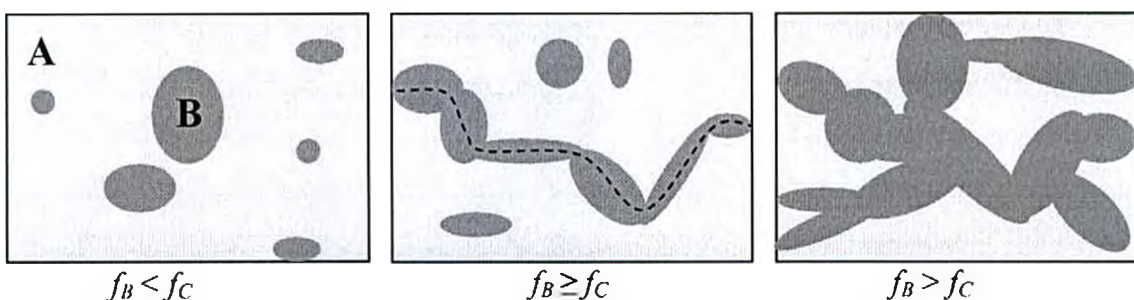
Cuando se realizan mediciones de transporte eléctrico en mezclas macroscópicas de dos componentes, los resultados que se obtienen dependen de distintos parámetros, como la resistividad de los distintos componentes, la proporción de cada uno de ellos y la distribución espacial. La relación entre estos parámetros y la resistividad de la mezcla no es sencilla. Para obtener dicha relación, McLachlan¹ hace una interpolación entre los resultados que se obtienen al realizar una mezcla de esferas de los diferentes componentes (teoría simétrica) y los resultados provenientes de considerar que una de las componentes está distribuida en esferas inmersas en la otra componente (teoría asimétrica). La relación que obtiene es

$$f_B \left(\frac{\rho_E^{1/t} - \rho_B^{1/t}}{\rho_E^{1/t} + A_C \rho_B^{1/t}} \right) + (1 - f_B) \left(\frac{\rho_E^{1/t} - \rho_A^{1/t}}{\rho_E^{1/t} + A_C \rho_A^{1/t}} \right) = 0,$$

donde ρ_E , ρ_A , ρ_B , son la resistividad de la mezcla, la de la componente A y de la componente B respectivamente. f_B es la fracción de componente B que tiene la mezcla, t es un exponente crítico, cercano a 2 para sistemas 3D. A_C está relacionada con una cantidad denominada “umbral de percolación”. Dicha cantidad es la cantidad mínima de una de las componentes (en este caso la B) a partir de la cual aparecen caminos percolativos de la fase B que atraviesan a todo el sistema. En la figura A1 se esquematiza la distribución de las componentes para distintas cantidades de la componente B por encima y por debajo del umbral de percolación.

Figura A1: esquema de la distribución de las componentes para diferentes fracciones de las fases.

Consideremos el caso en el cual la componente A presenta valores de resistividad



mucho mas altos que los de la componente B. Si se quisiera determinar la resistividad del sistema para $f_B < f_C$ se podría pensar que es equivalente a tener las resistencias de las dos componentes en serie. Por el contrario, si se considera el caso en el que $f_B > f_C$ la mayor parte de la corriente circulará por el camino percolativo que se forma, por lo que la resistencia podría pensarse como la proveniente de tener la resistencia de las dos componentes en paralelo.

Medio efectivo en sistemas con separación de fases.

Cuando en las manganitas se presenta el estado de separación de fases coexisten regiones de distintas fases con resistividades distintas. En esos casos es posible utilizar los resultados provenientes de la teoría de medio efectivo para describir al sistema.

Kim y col.² realizaron un estudio sobre el sistema $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MO}_3$, pudiendo reproducir las curvas de resistividad en función de la temperatura a partir de la magnetización del sistema utilizando teoría de medio efectivo. Los cálculos fueron realizados considerando que en la región de separación de fases, la dependencia en temperatura de la resistividad de las fases CO y FM corresponde a la de las concentraciones $y = 0.625$ (LPMO) e $y = 0$ (LCMO) respectivamente.

Para la resistividad de la fase aislante se utilizó la curva correspondiente a la muestra de LPCMO con $y=0.4$. Para la fase metálica se utilizaron datos correspondientes a una muestra policristalina de LPCMO con $y=0.1$. En la figura 5.4.2 se muestran ambas resistividades junto con la correspondiente a la muestra medida durante el primer ciclado.

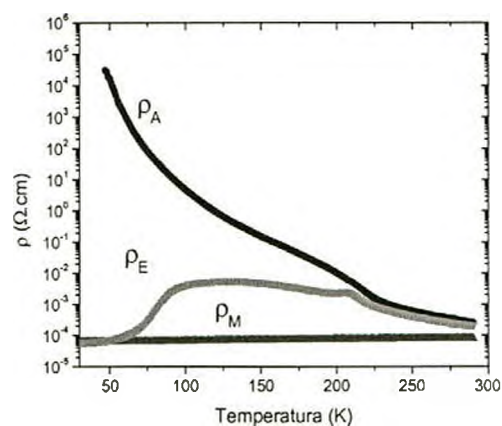


Figura 5.4.2: resistividades de la fase aislante (ρ_A) y metálica (ρ_M) utilizadas para determinar la fracción de fase FM con teoría de medio efectivo. También se muestra la resistividad medida durante el primer ciclado (ρ_E).

Según esta teoría, la fracción de la fase metálica puede obtenerse a partir de la expresión

$$f \cdot \left(\frac{\rho_E^{1/t} - \rho_M^{1/t}}{\rho_E^{1/t} + A_C \rho_M^{1/t}} \right) + (1-f) \cdot \left(\frac{\rho_E^{1/t} - \rho_A^{1/t}}{\rho_E^{1/t} + A_C \rho_A^{1/t}} \right) = 0$$

donde t es un exponente crítico, cercano a 2 para sistemas 3D y $A_C = \frac{1}{f_c} - 1$, siendo f_c el límite de percolación, determinado experimentalmente por Kim y col., (2000) ($f_c=0.17$ para LPCMO).

La fracción de fase metálica en función de la temperatura se muestra en la figura 5.4.3.

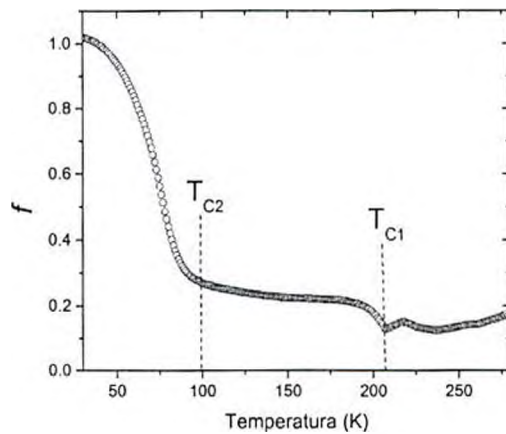


Figura 5.4.3: fracción de fase metálica en función de la temperatura obtenida utilizando teoría de medio efectivo para la muestra con concentración de Pr 0.3 durante el primer ciclado.

Se ve que la fracción aumenta en T_{C1} debido a la aparición de la fase FM, al igual que en T_{C2} , en donde la muestra comienza a transformarse en FM homogénea.

Repetir este mismo procedimiento permitió obtener valores de f en función del número de ciclados y así ajustar los parámetros de la función propuesta para f a distintas temperaturas. En la figura 5.4.4 se muestran distintos ajustes para algunas temperaturas intermedias (entre 100 K y 190 K).

¹ McLachlan, J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 865 (1987)

² Kim y Col., Phys. Rev. Lett. 84, 2961 (2000)

Apéndice B

Barrera Schottky

Una de las propiedades más importantes de las interfases entre un metal y un semiconductor es la generación de una barrera de energía denominada barrera Schottky. Esta es la barrera rectificante para la conducción eléctrica a través de la interfase, por lo que tiene una vital importancia cuando se realiza el diseño de un dispositivo basado en semiconductores.

La altura de la barrera de Schottky refleja la diferencia entre el nivel de Fermi del metal y la energía de borde de banda de los conductores mayoritarios del semiconductor. En el caso de la interfase entre un metal y un semiconductor tipo-n, la altura será la diferencia entre la energía de Fermi del metal y el mínimo de la banda de conducción. Para la interfase con un semiconductor tipo-p es la diferencia del nivel de Fermi con el máximo de la banda de valencia.

Para analizar este efecto podemos partir de las bandas de energía para un metal y un semiconductor que no se encuentran en contacto. En la Figura B1 se muestran éstos diagramas de banda.

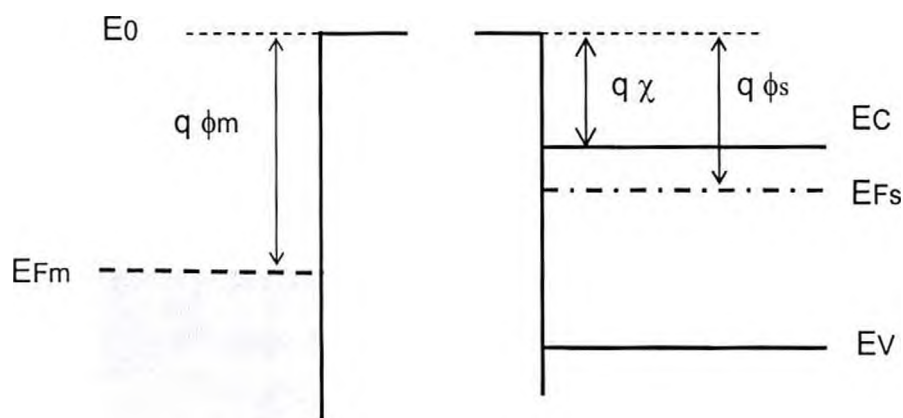


Figura B1: diagrama de bandas de un metal y un semiconductor.

$q\phi_m$ es la función trabajo del metal y $q\phi_s$ la del semiconductor. E_0 es la energía de los electrones cuando estos se encuentran lejos del material. χ es la afinidad electrónica del material y surge de la diferencia entre la energía de la banda de conducción y la energía E_0 .

Consideremos el caso de un semiconductor de tipo n. En la figura B2 se muestra el diagrama de bandas cuando el metal y el semiconductor se ponen en contacto.

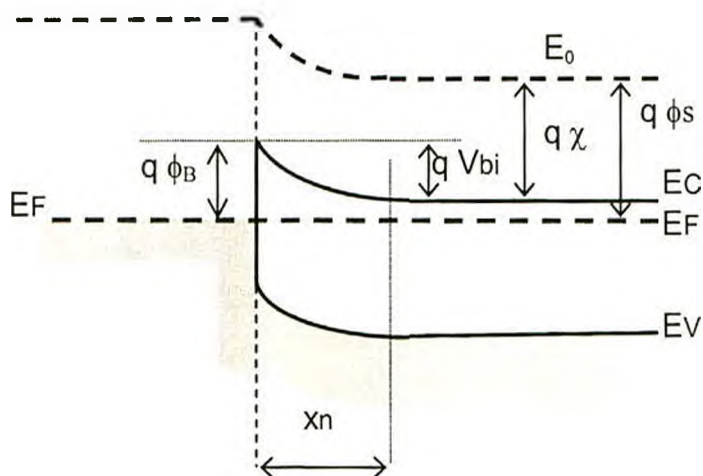


Figura B2: diagrama de bandas para la interfase entre un metal y un semiconductor tipo n.

Cuando se establece el contacto entre los materiales, las diferencias de energía provoca una transferencia de electrones desde el semiconductor hacia el metal de modo de igualar los niveles de Fermi.

En el semiconductor se forma así una región de carga espacial debida a los átomos donadores ionizados que se extiende hasta una distancia x_n dentro del semiconductor.

Se crea un campo eléctrico que se opone al flujo de electrones y en equilibrio se producirá una curvatura de las bandas del lado del semiconductor. La forma del diagrama de bandas de energía para el sistema metal-semiconductor está gobernada por tres reglas:

- En equilibrio el nivel de Fermi debe ser constante a lo largo del sistema.
- La afinidad electrónica χ es constante.
- El nivel de energía en el espacio libre E_0 debe ser continuo

En la interface entre el semiconductor y el metal hay una brusca discontinuidad de los estados permitidos de energía y se produce una barrera de potencial de altura ϕ_B . Esta es la barrera Schottky, que es la barrera de potencial vista por los electrones en el metal que tratan de moverse hacia el semiconductor. El valor de ϕ_B viene dado por

$$\phi_B = \phi_m - \chi$$

Sobre el lado del semiconductor, V_{bi} es el potencial de contacto, que es el potencial visto por los electrones en la banda de conducción que quieren moverse hacia el metal:

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_s$$

Efectos de la polarización sobre la barrera Schottky

La altura de la barrera puede ser modificada si se aplica una polarización externa. En principio se tiene una barrera $q \phi_B$ entre los electrones del metal y los estados en la banda de conducción del semiconductor.

Esta barrera puede considerarse independiente de la polarización ya que el metal va a ser un equipotencial. Por lo tanto, la caída de tensión va a ocurrir totalmente en el semiconductor, dentro de la región de carga espacial. De esta manera, se altera la curvatura de las bandas al modificar la caída de potencial. Entonces los electrones que se encuentren en el borde de la banda de conducción encuentran, al querer moverse hacia el metal, una barrera cuya altura puede cambiarse respecto de su valor de equilibrio (qV_{bi}) aplicando una polarización adecuada.

En primer lugar analizaremos el caso de una polarización inversa. Vamos a considerar que el semiconductor está conectado a tierra y que se aplica una tensión V_R tal que el semiconductor, que es de tipo n, queda positivo respecto del metal ($V_R < 0$). La caída de potencial a través de la región de carga espacial aumenta al valor $V_{bi} - V_R$ y consecuentemente aumenta el ancho de la región de carga espacial, pasando de x_n a x'_n . En la figura B3 se muestra el esquema de bandas para esta situación.

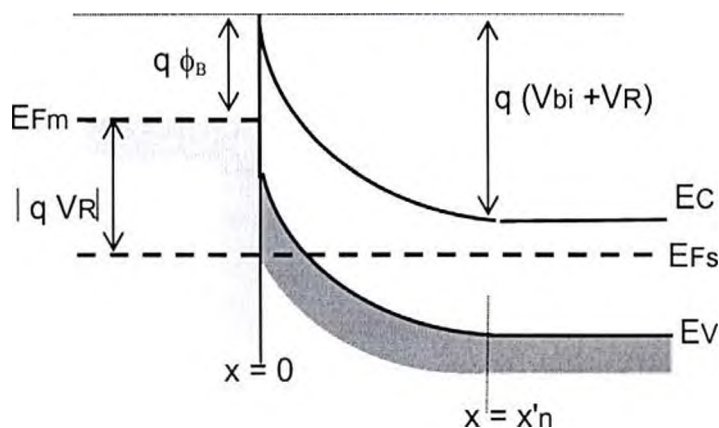


Figura B3: esquema de las bandas de un metal y un semiconductor tipo n con polarización inversa.

Si ahora se aplica una tensión positiva V_F al metal respecto del semiconductor, la barrera semiconductor-metal ($V_{bi}-V_F$) se reduce, por lo que los electrones pueden pasar desde el semiconductor hacia el metal debido a que la altura de las barreras se ha reducido. Esta condición de polarización se muestra en la figura B4.

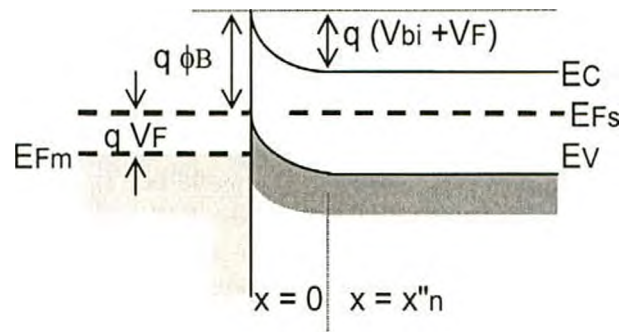


Figura B4: esquema de las bandas de un metal y un semiconductor tipo n con polarización directa

Como consecuencia de los diferentes comportamientos que presenta una interfase metal-semiconductor según su polarización, la curva de corriente vs tensión característica de un dispositivo va a ser similar al que se muestra en la figura B5, en donde se nota claramente la diferencia del flujo de corriente a través de la barrera para polarización directa y no para polarización inversa.

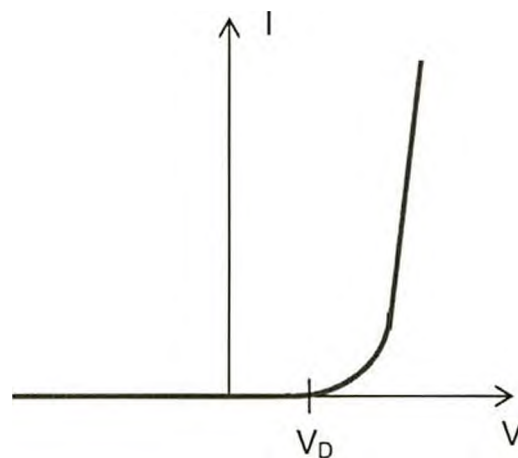


Figura B5: curva de corriente vs tensión para una unión metal-semiconductor

Date: Thu, 10 May 2007 17:42:07 -0300 (ART)
From: silvina <silvina@df.uba.ar>
To: ruweht@cnea.gov.ar
Subject: pregunta

Hola Ruben,
te escribo porque puede existir la posibilidad de que te podamos nombrar
interinamente como profesor adjunto de dedicacion exclusiva (en base al
orden de meritos del concurso que se sustancio en diciembre y que acaba de
ser aprobado por consejo directivo). No esta claro todavia si podemos o
no, pero de todos modos me gustaria saber si vos vendrias con un cargo
interino al depto, en particular, si vendrias para el segundo cuatrimestre
por ejemplo. Se trata de un cargo de dedicacion exclusiva, por lo que
queremos que la gente que los usa, este efectivamente en el departamento
(y no que solo venga a dar clases). Yo supongo que podriamos no exigirte
que estes todos los dias
de lunes a viernes, pero si esperaria que estuvieras mas o menos 3 veces por semana (y te
damos un escritorio). Decime que pensas.
Saludos
Silvina

Silvina Ponce Dawson
Departamento de Fisica, FCEN-UBA
Ciudad Universitaria, Pabellon I
1428) Buenos Aires, Argentina
Phone: (54-11) 4576 3353
Fax: (54-11) 4576 3357

Trabajos publicados durante el doctorado.

"Mechanism of Electric-Pulse-Induced Resistance Switching in Manganites", M. Quintero, P. Levy, G. Leyva, M. Rozenberg. **Phys. Rev. Lett.** **98**, 116601 (2007).

"Electrical transport properties of metal/La_{0.70}Ca_{0.30}MnO₃ interfaces", L.Granja,L.E. Hueso, M.Quintero, P. Levy, N.D.Mathur. aceptado para publicar en **Physica B** (2006).

"Correlation between electrical and magnetic properties of phase separated manganites studied with a General Effective Medium model", J. Sacanell, M.Quintero, F. Parisi, L.Ghivelder, A.G.Leyva, P.Levy, aceptado para publicar en **Physica B** (2006).

"Structural and magnetic characterization of the YxSr1-xMnO3 systems", M. E. Saleta, G. Polla, M. Quintero and D. Vega, **Physica B**, Vol. **384** (2006) P. 54–56

"Simultaneous electric and magnetic field induced nonvolatile memory", M. Quintero , A. G. Leyva, P. Levy, **Applied Physics Letters** **86**, 242102 (2005).

"Phase coexistence regimes in La_{0.325}Pr_{0.300}Ca_{0.375}MnO₃", M. Quintero , G. Leyva, P. Levy , F. Parisi. O. Agüero, I. Torriani, M.G. das Virgens, L. Ghivelder, **Physica B**, Vol. **354**, Issues 1-4 , 31 December 2004, P. 63-66.

"Current-induced effects in La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO₃ (y=0.35) single crystals", G. Garbarino, M. Monteverde, C. Acha, P. Levy, M. Quintero, T. Y. Koo, S-W Cheong, **Physica B**, Vol. **354**, Issues 1-4 , 31 December 2004, P. 16-19.

"Abrupt field-induced transition triggered by magnetocaloric effect in phase separated manganites", L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, M.A. Continentino, H. Martinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva, P. Levy, F. Parisi, **Phys. Rev. B** **69**, 214414 (2004).

"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, aceptado en **Journal of Alloys and Compounds** (2003).