



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**MAGNETORRESISTENCIA Y
SEPARACIÓN DE FASES EN
 $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$**

Joaquín Gonzalo Sacanell

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

**Magnetorresistencia y Separación de Fases en
 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (*)**

por Lic. Joaquín Sacanell

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Directores

**Dr. Pablo Levy
Dr. Francisco Parisi**

(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2001

A Vero y nuestro carocito

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis directores Pablo y Francisco, por haberme tenido paciencia y hacerme participar del trabajo como parte de un equipo, por ser excelentes científicos y excelentes personas.

También quiero agradecer a Griselda Polla, Gabriela Leyva, Patricia König e Hilda Lanza por facilitarme las muestras y ayudarme en todo lo que les fue posible.

A Leticia y Evangelina por compartir conmigo su experiencia en el laboratorio.

A la gente de la División Física del Sólido en CNEA por brindarme un ámbito agradable donde trabajar, muy especialmente a Ana María y Zully por su apoyo y sus consejos.

A Carlos Acha por las mediciones bajo presión y a Luis Ghivelder por las de magnetización.

A la gente del Instituto de Tecnología "J. Sábato" por darme la beca y especialmente a Alicia Sarce y Manuel Iribarren por el excelente trato que me brindaron.

Quiero agradecer a mis amigos por todo lo que ellos saben y por cosas que ni se imaginan: Diego, Mariano, Fernando, Caro, Vanina, Florencia, Julián, Rodolfo, César, Denise, Flavio, Claudio, Vero, Nacho, Miguel, Paula, Pablito, Sol, Yanil, David, Inés y los que me habré olvidado.

A mis viejos por creer en mí y ayudarme en lo imposible.

A mis hermanos por estar ahí siempre: Charly, Agustín, Caro, Meche, María y Germán.

A mis dos Abuelas Isabel y Loren, a mi tía Montse y a Nina.

A toda mi inmensa familia.

A Vero por todo lo que vivimos y todo lo que se viene.

Abstract

The study of manganese oxides, also known as manganites, is nowadays one of the main areas of investigation in the field of condensed matter physics due to the so many interesting properties that they have. The relation between the phase separation phenomena (the coexistence of two or more phases with different physical properties) occurring in some manganites and the colossal magnetoresistance effect is the focus of extensive research.

Recently, it has been shown that the magnetoresistance (MR) effect observed in some phase separated (PS) systems can be accounted for by a single mechanism called "field induced fraction enlargement" (FFE).[1] The main hypothesis lying in it was that by applying a low magnetic field in a field-cooled experiment it is possible to affect the relative fraction of the coexisting phases. This is what drives the colossal low field MR in PS manganites, a fact also suggested in a recent theoretical work [2].

In the present work, we analyze the effect of low magnetic fields on the electrical transport of polycrystalline samples of the PS compound $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. We also present a study of the effects of thermal cycling and time relaxation in the frame of the phase separation phenomena.

The compound $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, which is paramagnetic at room temperature, undergoes a phase transition to a mainly ferromagnetic state with metallic like behaviour (FMM) at $T_c = 225$ K and a charge ordered antiferromagnetic (AFCO) state for $T < T_{co} = 150$ K, on cooling. However, at low temperature, a fraction of the FMM phase remains trapped in the AFCO host. Its magnitude and spatial distribution are mainly determined in a temperature region close to T_{co} , and no changes (in/of) the relative fractions of the coexisting phases occurs below 70 K.

Transport measurements were performed between 30 and 300 K under the application of a low magnetic field (H). The results were interpreted in terms of the FFE mechanism of the FMM phase (f). The behaviour of $f(H)$ was obtained through magnetization and resistivity experiments and the fraction expansion coefficient α_f , which relates f with H , was

calculated. This coefficient was used for the quantitative description of the field dependence of the resistivity data, using a model of transport through a binary mixture. The agreement between observed and calculated data gives a major insight into the FFE mechanism in PS systems.

We also observe that it is possible to make changes on the relative fractions of the coexisting phases by performing thermal cycles of the samples. We establish that after a thermal cycle between 30 and 300 K an increment of the low temperature resistivity is achieved, indicating the existence of a memory effect related to the thermal history of the sample. This could be related to changes in the relative fraction of the coexisting phases given by the structural phase transition that takes place below T_{co} .

Isothermal relaxation experiments were also performed, showing an increment in the resistivity in the range from 80 to 200 K. This effect suggest that the coexistence observed in the low temperature regime has its origin in some kind of metastability of the FMM phase below T_C .

The memory and relaxation effects are less significant when a low magnetic field is applied during the experiment, which indicates that the field can inhibit in a some proportion the FMM - AFCO phase transition.

A discussion about possible relations between the MR effect and the thermal cycling is presented.

1 F. Parisi, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla y D. Vega, Phys. Rev. B 63, 144419 (2001)

2 M. Mayr, A. Moreo, J.A. Verges, J. Arispe, A. Feiguin y E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. 86, 135 (2001)

Resumen

El estudio de los óxidos de manganeso, conocidos también como manganitas, es hoy en día uno de los principales temas de investigación debido a las diversas propiedades que estos presentan. La relación entre el fenómeno de separación de fases (la coexistencia de dos o más fases con propiedades físicas distintas) que ocurre en algunas manganitas y la magnetoresistencia colosal (CMR) es el foco de la investigación en este campo de la materia condensada. Recientemente se ha mostrado que la magnetoresistencia de algunos sistemas con separación de fases está determinada por un mecanismo que fue denominado "aumento de fase inducido por campo" [1]. La hipótesis básica del mismo es que en un experimento en que el material es enfriado en presencia de campo magnético, es posible afectar la fracción relativa de las fases coexistentes. Esto es lo que origina el efecto de CMR de bajo campo en manganitas con separación de fases, hecho también sugerido en un trabajo teórico reciente [2].

En el presente trabajo realizamos mediciones de transporte eléctrico y magnetoresistencia en muestras policristalinas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Analizamos los efectos de la aplicación de un campo magnético moderado, ciclos térmicos y relajaciones temporales, en el marco de la problemática de la separación de fases.

El compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, paramagnético a temperatura ambiente, presenta una transición a un estado mayoritariamente ferromagnético con comportamiento de tipo metálico (FMM) a $T_c=225$ K y un estado mayoritariamente antiferromagnético con orden de carga (AFCO) para $T < T_{co}=150$ K, coexistiendo con el ferromagnético. La cantidad y distribución de la fase FMM queda básicamente determinada en un rango cercano a T_{co} y no hay cambios en las fracciones relativas por debajo de 70 K.

Las mediciones de transporte fueron realizadas en el rango de temperaturas de 30 a 300 K bajo la aplicación de distintos campos magnéticos (H). Los resultados fueron interpretados en términos del efecto del crecimiento de la fase FMM (f) inducido por el campo. El comportamiento de $f(H)$ se obtuvo a través de mediciones de magnetización y resistividad, y se obtuvo el coeficiente de expansión α_f , que relaciona f con H . Este coeficiente fue

utilizado para una descripción cuantitativa de la dependencia de la resistividad con el campo aplicado, usando un modelo de transporte a través de una mezcla binaria. El acuerdo entre los datos experimentales y calculados ayuda a comprender mejor el mecanismo de la CMR en manganitas con separación de fases.

Observamos además que es posible obtener cambios en las fracciones relativas de las fases mediante ciclados térmicos. Vimos que luego de cada ciclado entre 30 y 300 K, se produce un incremento de la resistencia por debajo de 200 K, indicando la existencia de un efecto de memoria de la historia térmica. Esto podría estar relacionado con un cambio en las fracciones relativas de las fases coexistentes luego de cada ciclado, cuyo origen puede estar relacionado con la transición de fase estructural que ocurre en el material por debajo de T_{co} . También estudiamos la relajación temporal de la resistividad a temperatura fija, notoria entre 80 y 200 K, caracterizada por el crecimiento de la resistencia, que no satura en tiempos del orden de 10^4 seg. Estas relajaciones indican que la coexistencia de fases observada a baja temperatura tiene origen, en parte, en la metaestabilidad de la fase ferromagnética por debajo de T_c .

Tanto el efecto de memoria como las relajaciones son menos notorios cuando el ciclado se realiza en presencia de campo magnético, lo cual es consistente con el hecho de que el mismo puede inhibir la formación de regiones AFMO cuando se aplica durante todo el ciclado.

Se presenta una discusión sobre las posibles relaciones entre el efecto de la aplicación de campo magnético y los ciclados térmicos.

1 F. Parisi, P. Levy, L. Ghivelder, G. Polla y D. Vega, aceptado en Phys. Rev. B (2001)

2 M. Mayr, A. Moreo, J.A. Verges, J. Arispe, A. Feiguin y E. Dagotto, Phys. Rev. Lett. 86,135 (2001)

I. Introducción	3
II. Conceptos Generales	5
Oxidos de valencia mixta	6
Estructura cristalina	7
Estructura magnética	9
Doble Intercambio - Ferromagnetismo	10
Efecto Jahn - Teller, modelo iónico	11
Orden de carga	12
No estequiometría y defectos	13
Magnetoresistencia	14
Separación de Fases	15
III. Experimental	19
Muestras	19
Muestra I	19
Muestra II	19
Muestra III	19
Portamuestras y control de temperatura	20
Medición de la resistividad - Técnica de cuatro terminales	20
Instrumental y adquisición de datos	22
Mediciones de transporte con campo magnético aplicado	22
Mediciones bajo Presión	23
Experimentos realizados y datos utilizados en el presente trabajo	23
Caracterización Previa de las Muestras	24
IV. Magnetorresistencia	29
Resultados	32
Muestra I	32
Muestra II	39
Muestra III	40
Dependencia de $f(H)$ a partir de la magnetización	46
Dependencia de $f(H)$ a partir de la resistividad - Teoría General de Medio Efectivo (GEM)	48
Variación de f en función de f_0	52

MR en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$	55
MR en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$	57
Análisis	58
V. Histéresis global - Ciclados térmicos	61
Introducción	61
Ciclados Térmicos	63
Ciclados térmicos en presencia de campo magnético y presión hidrostática	76
Relajaciones temporales	79
Análisis	84
Ciclados térmicos	84
Relajaciones temporales	86
Resumen	90
Conclusiones.....	91
Trabajo futuro.....	94
Bibliografía	95

I. Introducción

Los compuestos del tipo $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ (donde A es un lantánido y A' una tierra alcalina) con estructura tipo perovskita han sido objeto de numerosas investigaciones en los últimos años. Las razones del interés en ellos radican en la gran variedad de propiedades relacionadas con el espín, la carga eléctrica y los orbitales atómicos, que combinadas llevan a una peculiar interrelación entre las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales.

Asimismo, las posibles aplicaciones prácticas como cabezales de lectura en sistemas de grabación magnéticos o como nuevos sistemas electrónicos hacen importantes a estos materiales desde el punto de vista tecnológico.

La mayor parte del trabajo reciente realizado en estos materiales fue hecho con el objeto de entender y explotar la gran disminución en la resistencia eléctrica al aplicarles un campo magnético, efecto conocido como magnetorresistencia (MR), que estos materiales presentan por debajo de la temperatura de ordenamiento ferromagnético o de Curie (T_C).

Los parámetros que más influyen las propiedades de las manganitas (así se llama comúnmente a estos compuestos), son el nivel de dopaje (x), el radio catiónico promedio del sitio A de la perovskita y la estequiometría de oxígeno.

Dentro de esta familia de materiales, el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ tiene un diagrama de fases muy rico en el cual las fases paramagnética aislante (PI), ferromagnética con conducción tipo metálica (FMM) y antiferromagnética con orden de carga (AFCO) están determinadas por el nivel de dopaje x y la temperatura T .

Para $0.15 < x < 0.5$, el estado fundamental es FMM, y para $0.5 < x$, AFCO. El compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ en particular ha sido objeto de numerosas investigaciones usando las más variadas técnicas experimentales. El interés original estaba centrado en la secuencia de fases PI-FMM-AFCO que presenta en función de la temperatura. Sin embargo, estudios recientes mostraron que el estado de baja temperatura presenta propiedades que sólo pueden explicarse si se admite la posibilidad que los estados FMM y AFCO coexistan, un fenómeno que se conoce como Separación de Fases y que es el foco de las investigaciones actuales en manganitas magnetorresistentes.

El descubrimiento del fenómeno de separación de fases ha relanzado la investigación en torno a la interrelación entre el ferromagnetismo, el orden de carga y las propiedades de transporte.

El objetivo de este trabajo es realizar el estudio de las propiedades de transporte en muestras policristalinas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ que presentan separación de fases a baja temperatura, caracterizar

las distintas fases presentes en ellas, identificar su naturaleza y la forma en que éstas pueden ser modificadas tanto en cuanto a su distribución como en sus propiedades intrínsecas, analizar el fenómeno de magnetorresistencia a la luz de la separación de fases y los efectos de memoria y relajación en las propiedades de transporte relacionados con ella.

En el Capítulo II se presenta una reseña de las características fundamentales de las manganitas.

En el Capítulo III se desarrolla la parte experimental del trabajo y los antecedentes del mismo.

En el Capítulo IV se presentan los resultados correspondientes a la magnetoresistencia del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ mientras que en el Capítulo V se presentan los correspondientes al efecto de los ciclados térmicos y las relajaciones temporales en sus propiedades de transporte eléctrico.

Finalmente se presentan las conclusiones generales del trabajo.

II. Conceptos Generales

Los trabajos de investigación realizados en manganitas condujeron al descubrimiento de importantes fenómenos como la magnetoresistencia colosal (CMR) y han originado la formulación de conceptos físicos como el doble intercambio y los polarones Jahn – Teller .[1]

Los primeros trabajos en este tipo de manganitas con estructura perovskita, datan de la década del '50. En ellos Jonker y van Santen discuten la preparación de compuestos tipo $\text{La}^{+3}_{1-x}\text{A}^{'+2}_x\text{Mn}^{+3}\text{O}^{-2}_3$, con $\text{A}'=\text{Ca}$, Sr , Ba , Cd y Pb buscando obtener una estructura perovskita, en conjunto con la presentación de sus propiedades magnéticas [2] y su resistividad eléctrica [3].

Más adelante, Zener introduce el concepto de Doble Intercambio (DE) [4,5], para explicar la interrelación entre el comportamiento metálico de la conducción eléctrica y el ferromagnetismo observada en estos materiales. El fenómeno consiste de un intercambio indirecto de los electrones pertenecientes a la capa 3d de dos átomos magnéticos (Mn) conectados a través de un átomo no magnético (O). Debido a que el espín del electrón involucrado mantiene su orientación al pasar de un átomo magnético a otro y se acopla paralelo al mismo, esto produce una fuerte relación entre el orden magnético y las propiedades de transporte.

Wollan y Koehler [6] realizaron en 1955 un extenso trabajo experimental en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en el cual estudiaron las distintas estructuras cristalinas y magnéticas en función del dopaje x. Ese mismo año, Goodenough formuló una teoría para explicar estas estructuras a partir del intercambio electrónico entre iones de Mn [7].

El interés en las manganitas resurgió en la década del '90 con el desarrollo de películas delgadas de alta calidad que exhibían una gran magnetoresistencia, a la se llamó Magnetoresistencia Colosal (CMR) [1],[8]. Esto hizo que se renovara el interés en este tipo de compuestos, al calor de las potenciales aplicaciones tecnológicas. Esta motivación hizo que en un primer momento las investigaciones estuvieran centradas en aquellos compuestos que presentaban la más alta T_C , tipo $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, pero pronto el interés se corrió hacia otras regiones de los diagramas de fases, en donde la interrelación entre los estados FM y AF presentaba interrogantes interesantes desde el punto de vista básico.

En las manganitas que presentan CMR hay dos interacciones compitiendo, la interacción de Jahn - Teller que favorece el comportamiento aislante y el DE que favorece el ferromagnético de tipo metálico (FMM). El orden de carga también compite con el DE y promueve comportamiento aislante y el antiferromagnetismo: el CO inhibe la transferencia de electrones asociada con el DE y entonces el comportamiento ferromagnético se ve desfavorecido.

La ruptura del CO producida por un campo magnético grande también conduce una gran disminución en la resistencia eléctrica (CMR).

Estudios recientes sugieren que el estado fundamental de las manganitas tiende a ser inhomogéneo debido a la presencia de fuertes tendencias hacia la separación de fases.

En la actualidad se realizan numerosos trabajos en estos materiales, la mayoría convergen a una imagen que apunta a explicar el comportamiento de las manganitas en que hay CMR como dominada por la coexistencia de fases que compiten, estas fases son típicamente FMM y AFCO. Esto no está relacionado con los bordes de grano de un policristal, sino que es una característica intrínseca del material. El fenómeno de separación de fases fue propuesto por Nagaev [9] para semiconductores degenerados y aplicado a las manganitas indica la coexistencia de fases ferromagnética con conducción de tipo metálica y antiferromagnética con orden de carga para ciertos valores de dopaje y temperatura. Las evidencias experimentales apuntan a la separación de fases como la responsable del efecto de CMR para campos bajos.

Oxidos de valencia mixta

La familia a la que pertenece el material que estudiaremos en el presente trabajo se conoce como óxidos de valencia mixta o manganitas de valencia mixta [1]. 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 $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$ y $\text{Ca}^{+2}\text{Mn}^{+4}\text{O}_3^{-2}$ respectivamente.

El Mn se encuentra con valencia +3 en $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$, si sustituimos una fracción de La^{+3} por Ca^{+2} una parte del Mn tendrá valencia +4, entonces tendremos un sistema de valencia mixta del tipo $(\text{La}^{+3}_{1-x}\text{Ca}^{+2}_x)(\text{Mn}^{+3}_{1-x}\text{Mn}^{+4}_x)\text{O}_3^{-2}$ 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} , veremos más adelante que esto es importante al estudiar el transporte eléctrico en manganitas.

Estructura cristalina

Para estudiar la estructura veamos cómo se ubican los distintos elementos químicos en estos compuestos partiendo de una perovskita ideal. La estructura de una perovskita ideal de fórmula ABO_3 puede verse como un arreglo cúbico en cuyos vértices están los cationes A, el centro de las caras está ocupado por aniones de O y los cationes B se encuentran en los intersticios octaédricos como se muestra en la figura 2.1 para el caso $A = La, Ca$ y $B = Mn$.

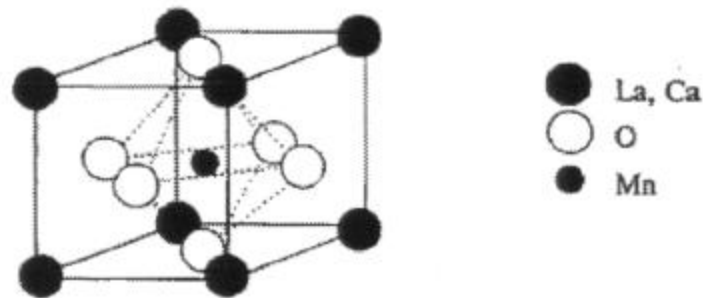


Figura 2.1: Estructura de la perovskita ideal.

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 oxígeno separa los niveles de energía 3d del ion de Mn^{+3} para bajar su energía.

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 este 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.

Consideremos la perovskita ideal de la figura 2.1. 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 tolerancia [1]:

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

El factor t' es 1 para iones con tamaño ideal que formen una celda cúbica pero las perovskitas suelen tener valores en el rango de $0,89 < t' < 1,02$. El ion A tiene una coordinación 12 con el oxígeno, mientras que el B una coordinación 6.

Aunque la mayor parte de las manganitas derivan de la estructura de la perovskita ideal de la figura 2.1 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 $t' \neq 1$.

Si t' es cercano a la unidad, la distorsión será preferentemente romboédrica debido a rotaciones del octaedro BO_6 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 2.2(a) para el compuesto $GdFeO_3$. 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 2.2(b) para el caso del $LaMnO_3$. 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-b [1].

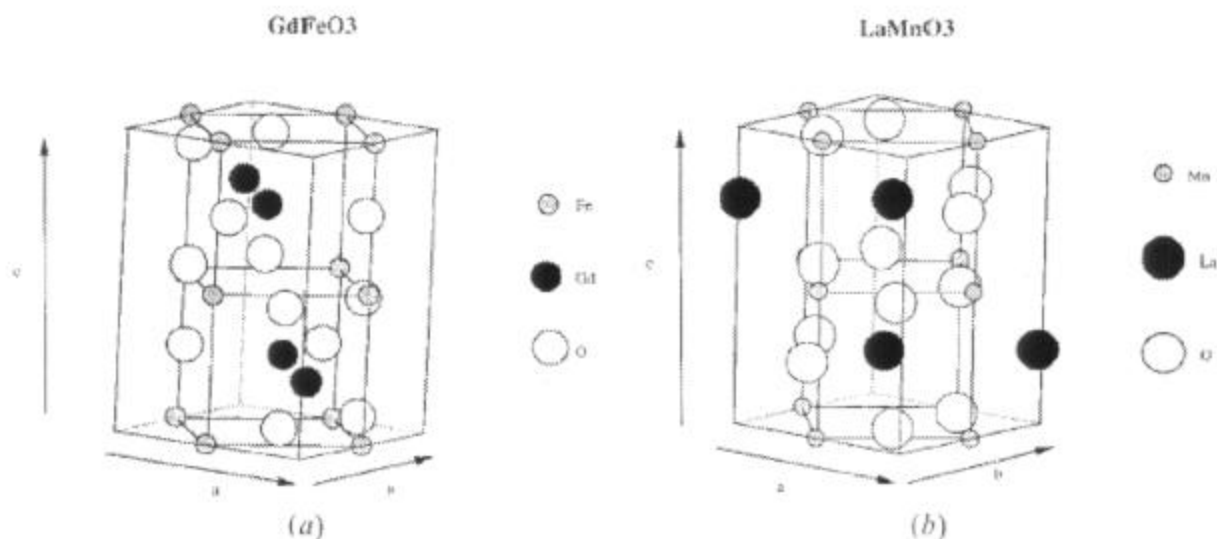


Figura 2.2: (a) $GdFeO_3$ con estructura ortorrómbica tipo O. (b) $LaMnO_3$ con estructura tipo O'.

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 2.1.

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.

Mn ⁴⁺	0.053	Mn ³⁺	0.0645	La ³⁺	0.136	Ca ²⁺	0.134	O ²⁻	0.14
------------------	-------	------------------	--------	------------------	-------	------------------	-------	-----------------	------

Tabla I: Los radios están en nm.

En la figura 2.3, se muestra la relación entre algunas de estas celdas. La doble celda cúbica con $a \approx a_0$ contiene 8 átomos. La celda romboédrica con $a \approx 2a_0$ y $\alpha \approx 90,4^\circ$ está deformada, levemente aplanada en la dirección [111]. Las celdas ortorrómbicas con $a \approx 2^{1/2} a_0$, $b \approx 2^{1/2} a_0$ y $c \approx 2 a_0$ contienen 4 átomos en la celda unidad. Hay una celda tetragonal muy directamente ligada a esta última, con $a = b \approx 2^{1/2} a_0$ y $c \approx 2a_0$.

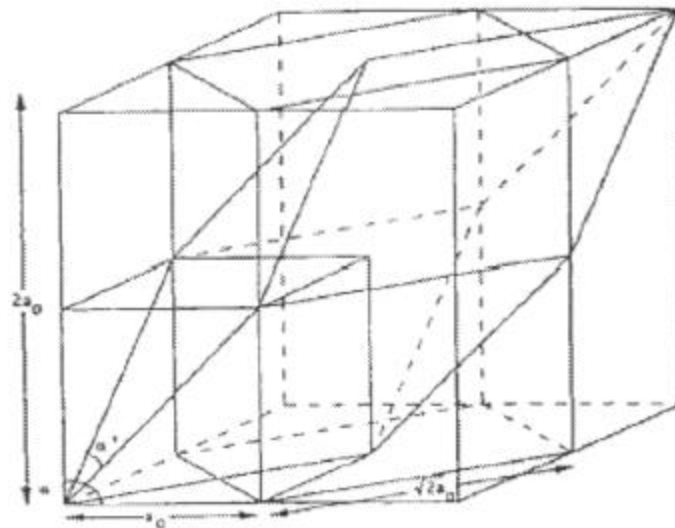


Figura 2.3: Relación entre las distintas celdas unitarias que describen a las perovskitas de manganeso.

Estructura magnética

Las manganitas de valencia mixta pueden exhibir distintas estructuras magnéticas algunas de las cuales se muestran en la figura 2.4.

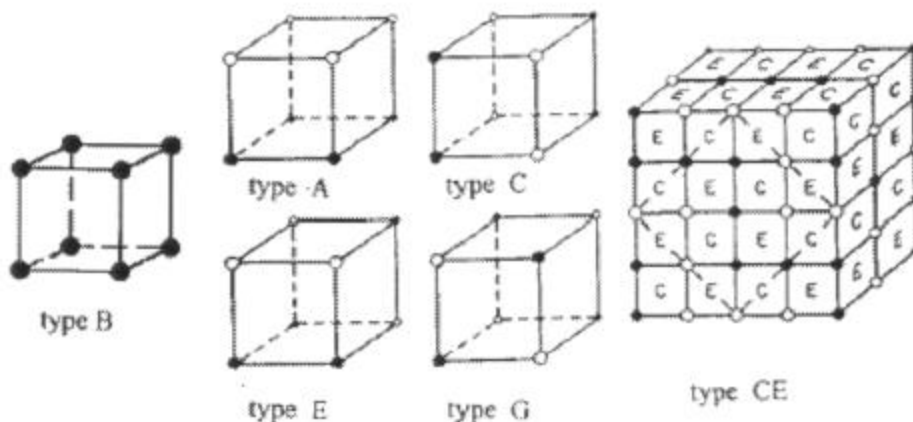


Figura 2.4: Los vértices son los iones de Mn. Los círculos sólidos y abiertos representan distintas subredes magnéticas.

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 plano vecinos inmediatos, estos planos son del tipo $\{001\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$ respectivamente.

Todas estas estructuras fueron observadas por Wollan y Koehler [6] en un trabajo de difracción de neutrones en función del contenido de Mn^{4+} realizado en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. En ese trabajo mostraron que para $x \approx 0.5$ el compuesto se ordena en una estructura compuesta por dos de las más sencillas 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 punto.

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 entre los Mn a través de un O.

Este proceso fue formulado por Zener en 1951 [4,5] 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 menos ligado del Mn^{+3} tiene su espín 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 espín al pasar de un ión a otro, por lo tanto sólo podían saltar si el acople 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 espines 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 Hasegawa [10], generalizaron el concepto de DE considerando la interacción de dos espines 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 espines de dos Mn vecinos.

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 espín alto, el Mn^{+2} tiene una configuración muy estable $3d^5$ y una capa $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{2\uparrow}$ con espín $S = 5/2$ y una densidad electrónica esféricamente simétrica. El Mn^{+3} es $3d^4$, $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{\uparrow}$ con $S = 2$, mientras que el Mn^{+4} es $3d^3$, $t_{2g}^{3\uparrow}$ con $S = 3/2$.

Una distorsión del octaedro de oxígeno baja la simetría del cristal cúbico de una forma tal 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. Este es el efecto Jahn - Teller.

En la figura 2.5 se muestra un esquema de niveles para el Mn^{+2} , Mn^{+3} y Mn^{+4} .

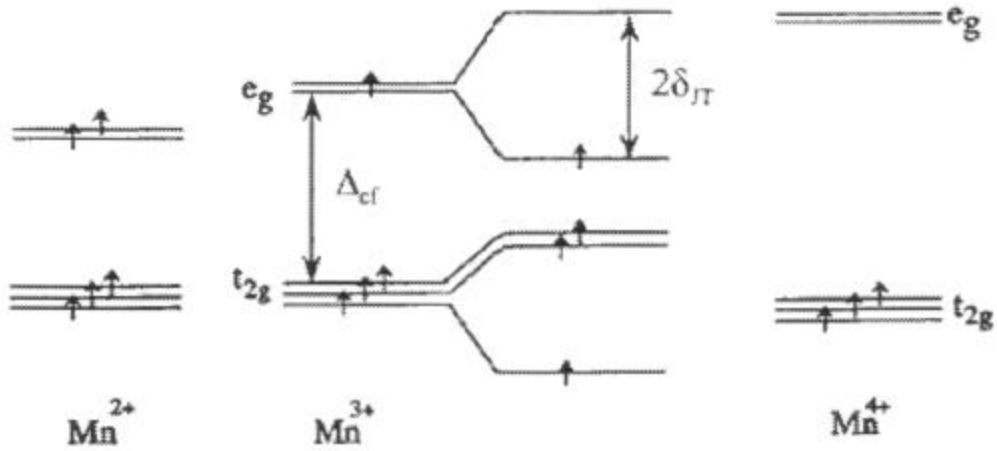


Figura 2.5: Niveles de un electrón para iones de manganeso divalente, trivalente y tetravalente en coordinación octaédrica (Δ_{cf} es consecuencia de esta coordinación). Una distorsión baja la energía del Mn^{+3} en δ_{JT} , pero no cambia a los otros.

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 espín. Son electrones de conducción y mediadores del intercambio ferromagnético. En el caso de haber transporte eléctrico, los electrones de conducción llevan consigo la distorsión.

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} .

El CO es una consecuencia del fuerte acople que existe en estos materiales entre los electrones de valencia y las vibraciones de la red. Este fenómeno está relacionado con el efecto Jahn - Teller y con el radio promedio del átomo en el sitio A de la perovskita $\langle r_A \rangle$, parámetro que puede variarse sustituyendo parcialmente el sitio del Lantánido con elementos de la serie de La a Lu (conocida como la contracción de los lantánidos).

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 coexiste con el antiferromagnético. En este tipo de compuestos suele haber una transición del estado FMM al AFCO al enfriar. Si el valor de $\langle r_A \rangle$ disminuye aun 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 ion tipo Jahn - Teller, las distorsiones asociadas a estos iones desarrollan un orden de largo alcance que da origen al orden orbital. En la figura 2.6 se muestran esquemas del CO y el orden orbital.

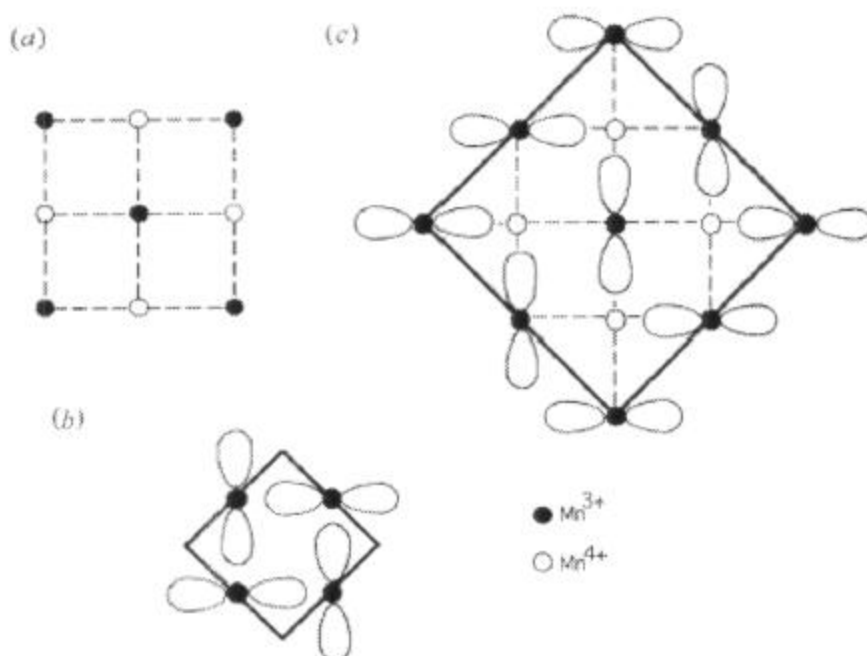


Figura 2.6: (a) Orden de carga de los Mn³⁺ y Mn⁴⁺ en un cristal con $x = 0.5$. (b) Orden orbital de los Mn³⁺ con $x = 0$. (c) Orden de carga y orden orbital combinados con $x = 0.5$.

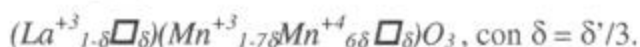
La aplicación de un campo magnético del orden de los 10 Tesla produce la ruptura del CO convirtiendo al material en FMM, esto da lugar a la CMR. La sensibilidad del CO a la aplicación de un campo magnético depende de $\langle r_A \rangle$ quien a su vez determina el ángulo de la unión Mn - O - Mn y con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

No estequiometría y defectos

Es importante remarcar que manganitas con igual composición nominal producidas por distintos métodos pueden tener propiedades muy distintas. Esto se debe en general a diferencias estequiométricas en las distintas muestras.

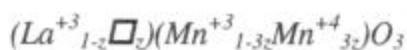
La presión parcial de oxígeno en que crezcan las muestras tiene una gran influencia en las propiedades físicas del producto. Por ejemplo, el $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ crecido en aire es ferromagnético, mientras que si es crecido en nitrógeno es antiferromagnético.

En general, los defectos asociados con el exceso de oxígeno, toman la forma de vacancias catiónicas en los sitios A y B debido a que la estructura no puede acomodar átomos extra de oxígeno en la estructura compacta de la perovskita. La fórmula de un compuesto con exceso de oxígeno y relación La:Mn / 1:1, puede escribirse como (surge de plantear el compuesto como $(\text{LaMn})_{1-\delta}\text{O}_3$ y equilibrar las cargas):



En ese caso, la fracción total de Mn^{+4} es $6\delta/(1-\delta)$, lo cual da un 25 % para $\delta = 0,04$.

Otro tipo de no estequiometría que puede convertir Mn^{+3} en Mn^{+4} es la deficiencia de lantano. En ese caso la fórmula sería:



Vemos que para $z = 0,33$ ya no hay Mn^{+3} . Las muestras deficientes en lantano suelen ser ferromagnéticas y metálicas.

Magneto-resistencia

La fuerte relación entre la propiedades eléctricas y magnéticas hace que el transporte eléctrico se vea alterado por la aplicación de un campo magnético externo. Una forma de cuantificar los cambios producidos en la resistencia de un material por la aplicación de un campo H es definiendo lo que se llama magnetorresistencia (MR). Hay dos definiciones alternativas de esta propiedad,

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

Con $R(0)$ ($R(H)$) la resistencia sin (con) campo magnético aplicado.

Aquí usaremos la primera salvo cuando se indique lo contrario.

Para las manganitas magnetorresistentes ambas expresiones dan $MR > 0$, y la primera será siempre menor que 1. Debe notarse que el efecto en metales es opuesto al mencionado, ya que en ellos la resistencia aumenta al aplicar un campo magnético externo.

Separación de Fases

Hemos visto hasta aquí que las manganitas presentan propiedades y comportamientos muy variados e interesantes tanto desde el punto de vista tecnológico como científico. En los diagramas de fases de estos sistemas, aparecen distintas fases en donde es evidente la fuerte relación entre propiedades eléctricas y magnéticas.

A este escenario se agregó hace poco tiempo 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 frente al transporte eléctrico.

Este fenómeno se ha denominado separación de fases (PS) 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 [11, 12, 13, 14], resonancia magnética nuclear (RMN) [15] y difracción de neutrones [16]. En estos casos hay evidencia de PS macroscópica en la cual el tamaño de los dominios FMM es de unos cientos de nanómetros. Aunque la razón de la existencia de tal estado no está debidamente comprendida, las evidencias experimentales mencionadas y estudios teóricos [17] 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 $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ se ha observado PS con desorden en el sitio A de la perovskita [11], en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [18], $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [19] y $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [20] se la ha observado con desorden en el sitio del Mn y en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se ha observado con desorden inducido por la presencia de superficies en muestras cerámicas submicrométricas [21].

Uehara y col. [11] realizaron un estudio de transporte, magnetización y microscopía electrónica en compuestos de tipo $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, en el que encuentran evidencias de la separación de fases como por ejemplo 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. 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, la alta resistividad se entiende por la pequeña cantidad de material metálico en las muestras. Por otro lado, ven una evidencia directa de separación de fases utilizando microscopía electrónica de transmisión. En la figura 2.7 se muestra

un esquema tomado de la referencia [11] en donde también se muestra el efecto de un campo magnético pequeño sobre la fracción ferromagnética.

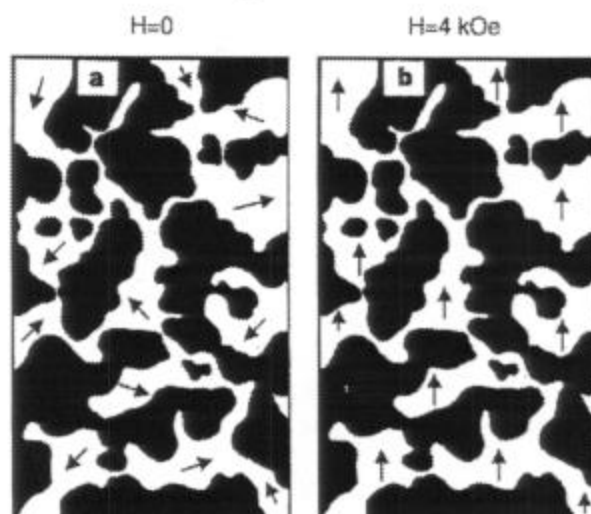


Figura 2.7: Esquema de la coexistencia de los dominios CO (zona oscura) y FMM (zona clara). En la ref. [11] aclaran que el tamaño típico de los dominios es $\approx 0.5 \mu\text{m}$. (a) Para campo nulo, las magnetizaciones de los dominios FMM están orientadas al azar, (b) pero un campo de 0.4 Tesla puede alinearlos.

Kim, Uehara y col., presentaron otro trabajo sobre el mismo compuesto [12] en el que ajustan las curvas de conductividad térmica y conductividad eléctrica mediante la teoría de medio efectivo (GEM) [22] 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.

S. Patil y col. observaron separación de fases en $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ usando RMN, susceptibilidad alterna, magnetización d.c., difracción de rayos X, resistividad y reflectibilidad óptica [13]. En ese trabajo también se modela el transporte por medio de la GEM.

R. Mahendiran y col. ven coexistencia de fases ferromagnética con CO en $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ mediante mediciones magnéticas, de transporte y microscopía electrónica [19].

T. Kimura y col., realizaron un trabajo en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ en el cual controlan la cantidad de fase FM o el tamaño de clusters FM dentro de una matriz AFMO mediante la aplicación de distintos campos magnéticos y del contenido de Cr [18].

N. Fukumoto y col. estudiaron la transición metal aislante en $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [23] y encontraron evidencias de la separación de fases a nivel microscópico basados en experiencias de microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones.

Huang y col. [16] realizaron un extenso trabajo en muestras de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x = 0.47, 0.50$ y 0.53 utilizando difracción de neutrones. Encontraron que las muestras son homogéneas a

temperatura ambiente, que presentan una transición de fase paramagnética a FMM a $T_C \approx 265$ K y que en $T \approx 230$ K empieza a formarse una nueva fase cristalográfica que coexiste con la FMM, esta última fase se ordena antiferromagnéticamente en $T_N \approx 160$ K con estructura tipo CE.

Además de las mencionadas hay muchas otras evidencias de separación de fases dadas por distintos experimentos [24, 25, 26, 27, 28].

A través de mediciones magnéticas [28] y de relajación temporal [29] se determinó que la diferencia de energías entre los estados FMM y AFMO es pequeña, esto explicaría la tendencia de estos compuestos a la separación de fases.

Dentro de esta problemática, se considera que la conducción eléctrica tiene lugar a través de los caminos de fase FMM percolativos del material. En la figura 2.8 se muestra un diagrama de fases para el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en donde se indican recuadradas las zonas en donde se vio evidencia de separación de fases.

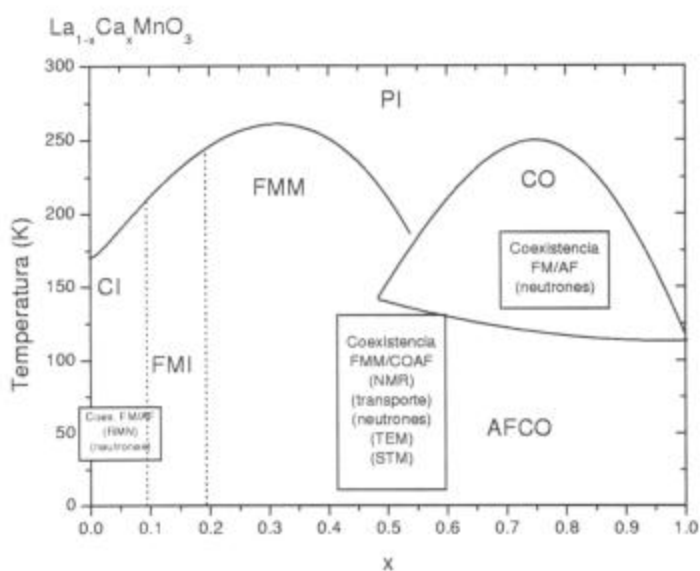


Figura 2.8: diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Referencias: P: paramagnético, C: espín cantedo, FM: ferromagnético, AF: antiferromagnético, I: aislante, M: metal, CO: orden de carga.

El diagrama de fases de la figura 2.8 resume la mayor parte del conocimiento acumulado en estas manganitas, si obviamos el texto recuadrado tendremos un panorama de la situación hasta mediados de la década del 90. En el mismo gráfico se incluyen algunas técnicas que pusieron en evidencia la separación de fases.

Otro aspecto interesante asociado con la problemática de la separación de fases es el de la evolución temporal de las propiedades físicas de los sistemas con esta característica. Esta evolución se puede dar, entre otras, en la resistividad y/o en la magnetización.

El efecto de relajación temporal puede explicarse fenomenológicamente en el marco de la PS. Si es cierto que el estado fundamental de las manganitas está dado por la coexistencia de dos fases, una ferromagnética y otra antiferromagnética, cuyas energías son similares entonces a cada temperatura es posible que cierta parte del material quede en un estado metaestable y relaje 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.

En $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se han observado variaciones en los valores de la magnetización y la resistividad en función del tiempo a temperatura constante. Esto fue estudiado por M. Roy y col. [30] y por J. Lopez y col. [31] entre otros.

Smolyaninova y col. [29] estudiaron la evolución temporal de la magnetización y la resistividad cuando se somete a la muestra a distintos campos magnéticos, y proponen una relajación de tipo jerárquica en donde el tiempo característico de relajación depende de la temperatura y del valor y la forma en que se aplica el campo magnético dando como resultado una dependencia temporal compleja dada por una distribución de tiempos característicos.

Es evidente que la problemática de las manganitas con separación de fases ofrece hoy en día 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. En este trabajo nos hemos propuesto profundizar en el conocimiento de estos sistemas y aportar algunas respuestas a estos interrogantes.

III. Experimental

Muestras

Para el presente trabajo se utilizaron tres muestras policristalinas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, cuya síntesis fue previa al mismo. Las mismas fueron obtenidas en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales de la Unidad de Actividad Física (CAC, CNEA) por la Dra. Griselda Polla. Todas fueron obtenidas por el método de descomposición de citratos y nitratos o de Sol - Gel, utilizando reactivos de pureza 99.9%.

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

Las muestras fueron sometidas a una caracterización estructural previa para determinar la pureza de las fases, parámetros de celda y estructurales.

A continuación se presentan las dimensiones de las muestras utilizadas.

Muestra I

$L = 2.00\text{ mm}$

$A = 1.40\text{ mm}$

$B = 1.20\text{ mm}$

Muestra II

$L = 2.00\text{ mm}$

$A = 1.30\text{ mm}$

$B = 0.75\text{ mm}$

Muestra III

$L = 1.50\text{ mm}$

$A = 1.00\text{ mm}$

$B = 1.00\text{ mm}$

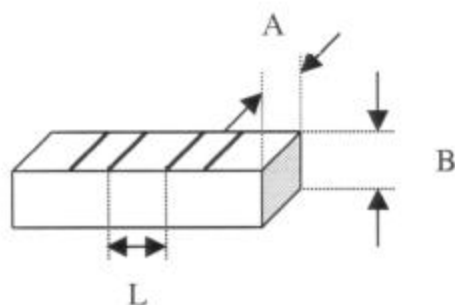


Figura 3.1: Esquema de las muestras.

Las muestras I y III son las muestras C y D de la ref. [21] a las cuales se les hicieron distintos tratamientos térmicos con el objeto de obtener distintos tamaños de grano. La muestra II también fue descrita en la referencia aludida.

Para las mediciones de resistividad, se realizaron contactos con pintura de plata como indican las líneas de la figura 3.1.

En esta sección haremos una explicación de las técnicas experimentales y los equipos utilizados en este trabajo.

Portamuestras y control de temperatura

La muestra se ubica en una cámara de medición sobre un portamuestras de cobre macizo sobre el cual se puede controlar la temperatura y obtener las mediciones eléctricas.

Las mediciones de transporte eléctrico fueron realizadas durante ciclados térmicos de 300 a 30 K.

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

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

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

La temperatura se mide simultáneamente a través de una resistencia de platino calibrada para tal fin que se encuentra en contacto con el portamuestras. Para facilitar la conducción térmica entre el dedo frío y la muestra, el portamuestras es de cobre macizo.

Sobre el portamuestras se encuentra una sonda Hall destinada a la medición del campo magnético.

Medición de la resistividad - Técnica de cuatro terminales

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

La resistencia de las muestras a temperatura ambiente es del orden de 0.1Ω , valor mucho menor que los correspondientes a los cables que se utilizan para su medición. Por lo tanto es necesario un método en el cual podamos independizarnos de la resistencia de estos últimos.

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

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

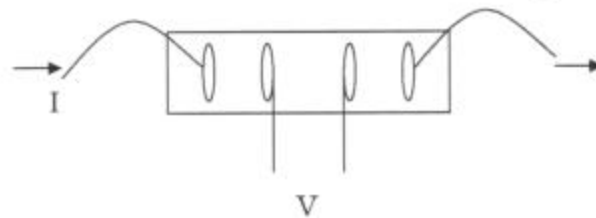


Figura 3.2: Esquema de medición para el método de cuatro terminales.

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

Por otro lado, en los cables hay gran cantidad de soldaduras y uniones, lo cual involucra potenciales de contacto (V_c). Para evitar incluir estos potenciales de contacto se realizan dos mediciones de tensión para cada valor de corriente, inyectándola en dos sentidos (V_+ y V_-). Dado que los potenciales de contacto no dependen del signo de la corriente, es fácil obtener la resistencia de la muestra haciendo lo siguiente:

$$V_+ = IR + V_c$$

$$V_- = -IR + V_c$$

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

Con el valor de R se obtiene el valor de la resistividad considerando los parámetros geométricos de la muestra (ver figura 3.1).

$$\rho = \frac{AB \cdot R}{L}$$

Instrumental y adquisición de datos

Los instrumentos que utilizamos fueron los siguientes: una fuente de corriente Hewlett Packard 3245 (F1), un amperímetro Keithley 617 (A), un voltímetro Hewlett Packard 3458 para la medición de resistividad de la muestra (V1), un multímetro para la medición de temperatura a través de una resistencia de platino (V2), otro para la medición de tensión de una sonda Hall destinada a medir el campo magnético (V3) ambos Hewlett Packard 34401, un electroimán (B) para la aplicación de campo magnético, una fuente de corriente para el mismo (F2) y una computadora para controlar el instrumental y adquirir los datos. Los equipos y la PC están conectados a través de una placa Hewlett Packard que trabaja bajo el protocolo IEEE - 488, el programa de control y adquisición está hecho en QuickBasic. Como parte de este trabajo se adaptó el software existente a la placa mencionada.

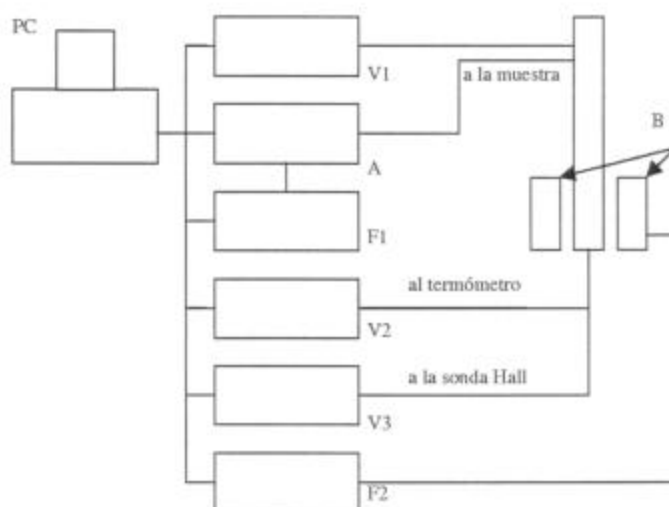


Figura 3.3: Esquema del montaje experimental para las mediciones de transporte.

El campo magnético se aplica variando manualmente la corriente sobre el electroimán a través de la fuente F2. El mismo se mide con una sonda Hall a través del voltímetro V3. El sistema permite aplicar campos de hasta aproximadamente 1 Tesla.

Mediciones de transporte con campo magnético aplicado

En el presente trabajo estudiaremos cómo se ven afectadas las propiedades de transporte por un campo magnético, para esto aplicamos el campo de tres formas distintas:

- *Field Cooling (FC)*: Consiste en realizar los ciclados térmicos con el campo aplicado desde temperatura ambiente.
- *Turn On Turn Off (TOTO)*: Durante el ciclado el campo magnético es encendido y apagado en intervalos de tiempo iguales. Esta forma fue propuesta en la ref. [32].

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

Mediciones bajo Presión

Para complementar este estudio, se realizaron mediciones de resistencia bajo presión con la colaboración del Dr. C. Acha en el Laboratorio de Bajas Temperaturas (FCEN, UBA).

La técnica de alta presión provee un método para modificar el volumen de la muestra y consecuentemente las distancias interatómicas en la celda. La aplicación de presión puede inducir entonces, cambios estructurales.

El procedimiento consiste en colocar la muestra en una celda de presión y medirla dentro de ella.

La celda utilizada se conoce como celda de pistón, el principio de funcionamiento es sencillo: un pistón comprime un medio presurizante dentro de un cilindro de Cobre Berilio. En su interior se ubica un alambre de manganina cuya resistencia está calibrada con presiones conocidas, por lo que sirve para medir la presión. Los cables de medición de resistencia, temperatura y presión entran en el cilindro. En este caso el medio utilizado fue una mezcla de kerosene y aceite de transformador el cual tiene demostrada hidrostática.

Una vez colocada la muestra y soldados los contactos se introduce el portamuestras en el cilindro, posteriormente se llena la cavidad con la mezcla líquida y se cierra el cilindro enroscando el pistón hasta sellar la cavidad. A partir de ahí se pueden introducir presiones mediante una prensa hidráulica presionando sobre el pistón.

La estanqueidad de la celda se asegura con un sello de caucho y otro metálico.

Se realizaron mediciones a presión atmosférica y a 9,4 kbar dentro de un recipiente térmico con N_2 líquido. La temperatura de las muestras fue controlada manualmente acercándolas y alejándolas del líquido.

Experimentos realizados y datos utilizados en el presente trabajo

En el presente trabajo se realizaron y analizaron los siguientes experimentos:

- Mediciones de magnetorresistencia con distintos campos magnéticos para las tres muestras utilizando las formas de aplicar el campo descriptas en la sección anterior.
- Numerosos ciclados térmicos de las muestras I y III entre 300 y 30 K durante los cuales se midió la resistividad para estudiar efectos de irreversibilidad con la historia térmica.

- Resistividad en función del tiempo a temperatura constante, durante tiempos del orden de 3 horas.
- Resistividad bajo presión atmosférica y 9,4 kbar entre 300 y 77 K.

Por otro lado, se utilizaron datos obtenidos de mediciones de magnetización en muestras gemelas, realizadas por el Dr. Luis Ghivelder en el Instituto de Física de la Universidad Federal de Río de Janeiro en Brasil.

Caracterización Previa de las Muestras

Las muestras utilizadas en este trabajo son las mismas que fueron utilizadas en la ref. [21] en la cual no participé. A continuación se hará un resumen de ese trabajo y de algunas características de las muestras que serán necesarias para el presente estudio.

Se utilizaron 5 muestras de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$: A, B, C, D y E, previamente sometidas a tratamientos térmicos acumulativos de 5 hs. incrementando la temperatura de sinterizado final con el objeto de obtener distintos tamaños de grano. Todas fueron obtenidas del mismo fragmento para asegurar que la cantidad de Ca fuera igual en todas las muestras y para minimizar las diferencias en el contenido de oxígeno. Esto es importante ya que en $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ las propiedades eléctricas y magnéticas son fuertemente dependientes de x y de la cantidad de oxígeno en la región cercana a $x = 0.5$. En la siguiente tabla se muestra la historia térmica de las muestras.

Muestra	Tratamiento Térmico	Tamaño de grano promedio (nm)
A	5 h a 900 °C	180
B	A+5 h a 950 °C	250
C (I)	B+5 h a 1000 °C	450
D (III)	C+5 h a 1100 °C	950
E	D+5 h a 1200 °C	1300

La pureza de las fases, dimensiones de celda y parámetros estructurales fueron determinados usando el método de Rietveld.

Las mediciones de resistividad fueron hechas como se describió anteriormente.

Las mediciones de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro comercial marca Quantum Design entre temperatura ambiente y 2 K con campos magnéticos de hasta 9 T. El tamaño de grano promedio fue estimado a través de microfotografías SEM.

En la figura 3.4 se observan las resistividades normalizadas para las muestras A hasta E en función de la temperatura.

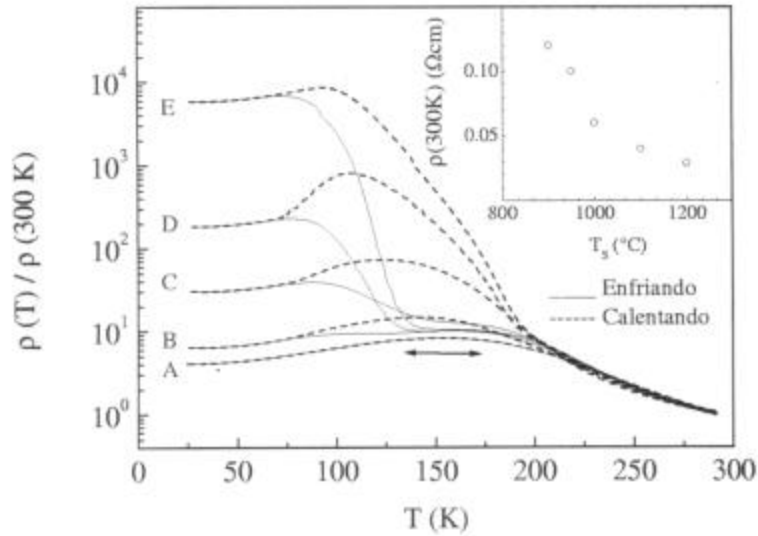


Figura 3.4: Resistividad normalizada por su valor a 300 K para las muestras A a E. En el inset se muestra el valor de $\rho(300\text{ K})$ en función de la temperatura de sinterizado final.

La muestra A presenta un comportamiento reversible con una transición aislante - metal (en este caso PI - FMM), con conducción de tipo semiconductor a alta temperatura ($d\rho/dT < 0$) y tipo metal a baja temperatura ($d\rho/dT > 0$), sin signo de orden de carga. La resistividad de la muestra B sigue a la de la muestra A al enfriar hasta 150 K, en donde se observa un incremento que indica la presencia del CO. Cerca de 100 K la curva correspondiente a la muestra B tiene un pico y por debajo de esa temperatura la muestra exhibe un comportamiento de tipo metálico. Al calentar se ve que la curva presenta histéresis entre 70 y 180 K. Las mismas características se observan en las muestras C, D y E, con un aumento gradual en el valor de resistividad de baja temperatura y una disminución en la temperatura del pico (T_p).

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura para un campo de 1 T se muestran en la figura 3.5.

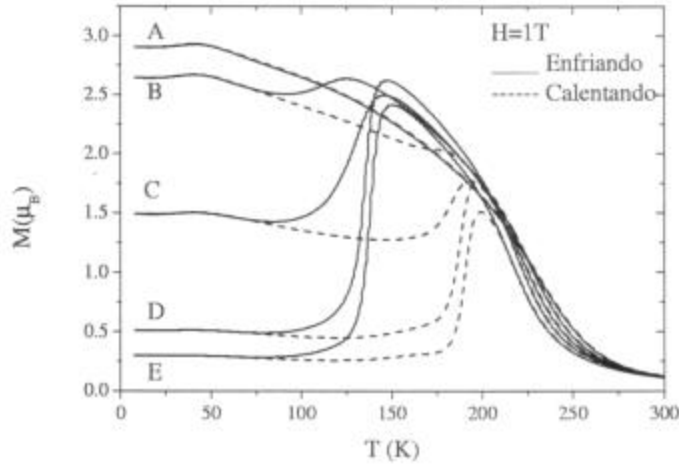


Figura 3.5: Magnetización vs. temperatura para un campo $H = 1\text{ T}$ para las muestras A, B, C, D y E. Todas las muestras exhiben orden ferromagnético alrededor de $T_C \approx 250\text{ K}$, pero mientras que la muestra A aparentemente se mantiene en ese estado en todo el rango de temperaturas, las otras muestras tienen una clara transición FM - AF por debajo de $T_{co} \approx 150\text{ K}$.

La magnetización de baja temperatura varía entre $3\ \mu_B/\text{Mn}$ para la muestra A y $0.3\ \mu_B/\text{Mn}$ para la muestra E, mostrando que la fase FM coexiste con la AF en todas las muestras aunque en diferentes proporciones.

Una muestra completamente FM tendría una magnetización de saturación de $3.5\ \mu_B/\text{Mn}$ ($4\ \mu_B/\text{Mn}$ del 50 % de Mn^{+3} y $3\ \mu_B/\text{Mn}$ del 50 % de Mn^{+4}), entonces podemos usar las mediciones de magnetización de baja temperatura para estimar la fracción de fase FM (f) en cada una de las muestras. Los valores que se obtienen son 0.84, 0.77, 0.54, 0.15 y 0.09 para las muestras A hasta E respectivamente.

Si normalizamos las curvas de resistividad por su valor a $T \approx 30\text{ K}$, todas las muestras presentan el mismo comportamiento metálico a baja temperatura y las curvas colapsan en una para $T < 70\text{ K}$ como se muestra en la figura 3.6.

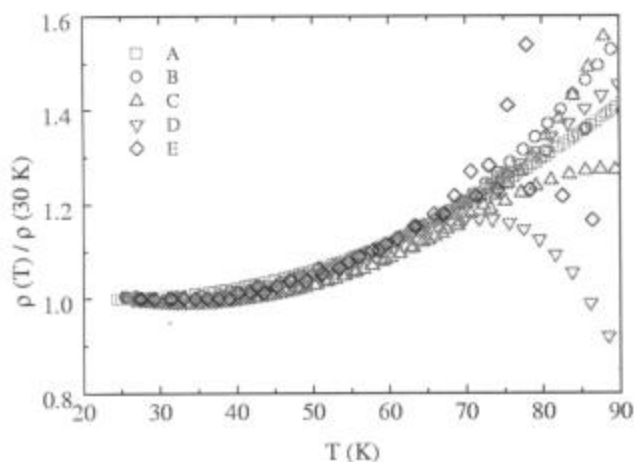


Figura 3.6: Resistividad vs. temperatura para las muestras A a E normalizada por su valor a 30 K.

Este comportamiento se relaciona con la percolación de la fase FMM. Los cambios en el valor de la resistividad de las muestras pueden deberse a cambios en la fracción que permanece FMM a baja temperatura y percola. El modelo más sencillo de este comportamiento es considerar que cada muestra es un circuito paralelo formado por la fracción "y" de material FMM que percola (caracterizado por una resistividad ρ_F) y $(1-y)$ el resto del material (caracterizado por ρ_{co}) formado por la fase AFMO y la FMM que no percola.

La resistividad total (ρ) puede escribirse como:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{y}{\rho_{FM}} + \frac{(1-y)}{\rho_{co}}, \text{ y si } \rho_{FM}/\rho_{AFMO} \ll y \Rightarrow \frac{1}{\rho} \approx \frac{y}{\rho_{FM}(T)}, \text{ lo cual se cumple a baja T.}$$

Si dividimos $\rho(T)$ por $\rho(30^\circ K)$, obtendremos

$$\frac{\rho(T)}{\rho(30K)} \approx \frac{\rho_{FM}(T)}{\rho_{FM}(30K)},$$

Vemos que entonces la resistividad de baja T normalizada, no depende de "y" o lo que es lo mismo, no depende de la muestra considerada, como lo indica el resultado experimental de la figura 3.6. La validez de este argumento requiere además que el valor de "y" sea poco dependiente de la temperatura, y esto es lo esperable en la zona de baja temperatura.

Si asumimos "y" = 1 para la muestra A, podemos obtener "y" para las muestras B, C, D y E. Los valores obtenidos son "y" \approx 0.64, 0.4, 0.05 y 0.002 respectivamente.

Todo esto apunta a que en sistemas con separación de fases la relación entre la magnetización de baja temperatura y las propiedades de transporte no es directa y no sólo debe considerarse la presencia sino también la distribución espacial de la fase metálica. Para esto último, es además

necesario que haya una porción de la fracción FMM de alta temperatura que no sufra la transición FMM - AFCO.

La percolación de la fase metálica incluso en muestras con una pequeña fracción de material FMM apunta hacia los bordes de grano como candidatos para la acumulación de la fase FMM.

La muestra II fue sometida al mismo tratamiento térmico que la muestra E más uno de 10 hs a 1200 °C, lográndose el mismo tamaño de grano que el correspondiente a esta. La magnetización de baja temperatura para $H = 1$ T de la misma es de $0.3 \mu_B/\text{Mn}$ al igual que para la muestra E, por lo que también $f(30\text{ K}) \approx 0.09$ para esta muestra. Sin embargo, la muestra no presenta evidencias de comportamiento metálico como se ve en la figura 3.7. Esto quiere decir que aunque está confirmada la presencia de la fase FMM, la misma no está distribuida a lo largo de caminos percolativos. Los resultados de la muestra II y la muestra E de la serie comentada anteriormente apuntan hacia $f \approx 0.09$ como un candidato para el valor límite de percolación para la fracción FMM (f_c).

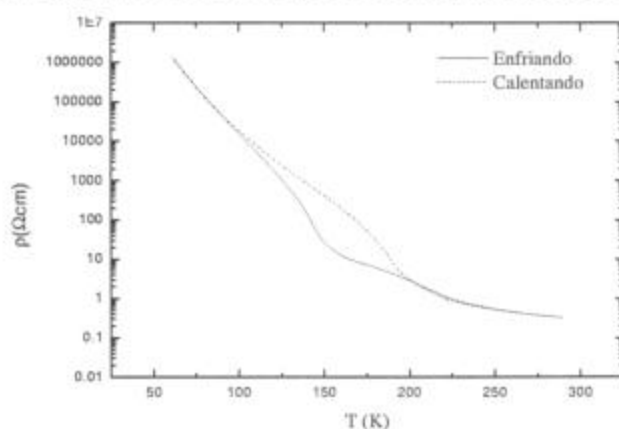


Figura 3.7: Resistividad en función de la temperatura para la muestra II.

Los resultados presentados confirman que la coexistencia de las fases FMM y AFCO puede ser afectada por la estructura local de defectos. En las muestras estudiadas, el comportamiento de tipo metálico de baja temperatura fue obtenido debido a que la formación del estado AFCO está parcialmente inhibida por el desorden estructural en los bordes de grano, los cuales actúan como puntos de acumulación de defectos.

Vemos que la separación de fases FMM y AFCO puede ser controlada por medio de tratamientos térmicos en una forma casi continua, dando lugar a una gran variedad de valores de resistividad y magnetización en la zona de baja temperatura.

En el presente trabajo se estudiaron en detalle las propiedades de transporte de tres muestras pertenecientes a esta serie.

IV. Magnetoresistencia

En esta sección presentaremos los resultados correspondientes al estudio de los efectos que la aplicación de campos magnéticos bajos (0-1T) tiene sobre las propiedades de transporte del compuesto con separación de fases $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ y el análisis de los mismos.

En primer lugar vamos a rever los posibles resultados de MR en muestras con distintas características, teniendo en cuenta que los fenómenos que pueden estar participando del efecto son el doble intercambio, el orden de carga y la separación de fases.

En una muestra ferromagnética homogénea (sin separación de fases) los efectos de la aplicación de un campo magnético son esencialmente dos: a) cerca de T_C , reducir las fluctuaciones térmicas de los espines, b) por debajo de T_C orientar los distintos dominios ferromagnéticos.

La probabilidad de salto que tiene un electrón entre dos átomos de Mn en una muestra de este tipo es proporcional al coseno del ángulo relativo que formen los espines de esos manganesos [10]. Cerca de T_C , las fluctuaciones térmicas de esos espines dificultan la conducción; la reducción de esas fluctuaciones por la aplicación de un campo magnético externo produce una disminución de la resistividad eléctrica, dando lugar a una 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 ferromagnéticos [33] la magnetoresistencia será chica en ese régimen de temperaturas. (ver figura 4.1 - inset).

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 (ver figura 4.1). Entonces es esperable que la MR de un policristal ferromagnético homogéneo sea distinta de cero a baja temperatura.

Los efectos antedichos fueron observados por A. Gupta y col.[34]. H. Hwang y col. hicieron una comparación entre el comportamiento de films epitaxiales y policristales en donde se resalta el papel de los bordes de grano en la MR [33]. Es de hacer notar que tanto los resultados experimentales [33] [34] como estimaciones teóricas [35] dan un valor de la MR "intergranular" a baja temperatura para campos bajos de alrededor del 25%.

En la siguiente figura mostramos la MR para muestras homogéneas ferromagnéticas extraída de la referencia [34].

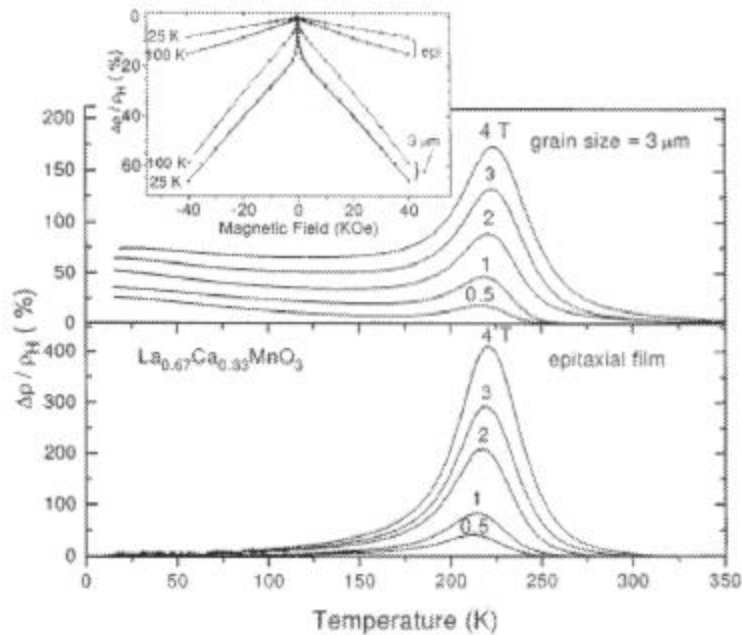


Figura 4.1: MR en función de la temperatura para muestras policristalinas y epitaxiales de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Los datos corresponden a campos magnéticos de 0.5, 1, 2, 3 y 4 . En el inset puede verse la MR en función de H para 25 K y 100 K para ambas muestras, es notorio que en el caso del film epitaxial a baja temperatura MR es pequeña.

Por otro lado, la muestra puede estar caracterizada por un arreglo regular de átomos de Mn^{+3} y Mn^{+4} , lo que se conoce como orden de carga. El mismo puede estar o no acompañado del orden antiferromagnético. 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 grande (del orden de los 10 T) dando lugar a la CMR [36].

Hasta aquí sólo hemos hablado de muestras homogéneas, vamos a analizar ahora el problema de la MR en muestras que presentan el fenómeno de separación de fases, es decir, la coexistencia entre zonas conductoras (típicamente, FMM) y no conductoras (en general, del tipo AFCO). Esta característica agrega un nuevo ingrediente a ser tenido en cuenta a la hora de analizar la interrelación entre el campo magnético y el transporte.

En una muestra con separación de fases, el transporte va a tener características muy distintas si se forman caminos percolativos de la fase FMM o no. En ese sentido llamaremos a las muestras percolativas o no percolativas.

Uehara y col. [11] realizaron un trabajo en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ en el cual comprobaron mediante microscopía electrónica que en el compuesto hay separación de fases. En ese trabajo, los autores observan un gran efecto de MR (CMR) con campos relativamente pequeños si los comparamos con los necesarios para romper el CO. Esto los llevó a interpretar los altos valores de MR obtenidos como provenientes de un efecto diferencial que tiene la alineación de los dominios ferromagnéticos en muestras donde la conducción se produce a través de caminos percolativos. En la siguiente figura (extraída de la ref. [11]) mostramos la magnetoresistencia para un campo de 0.4 T en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ con distinto y .

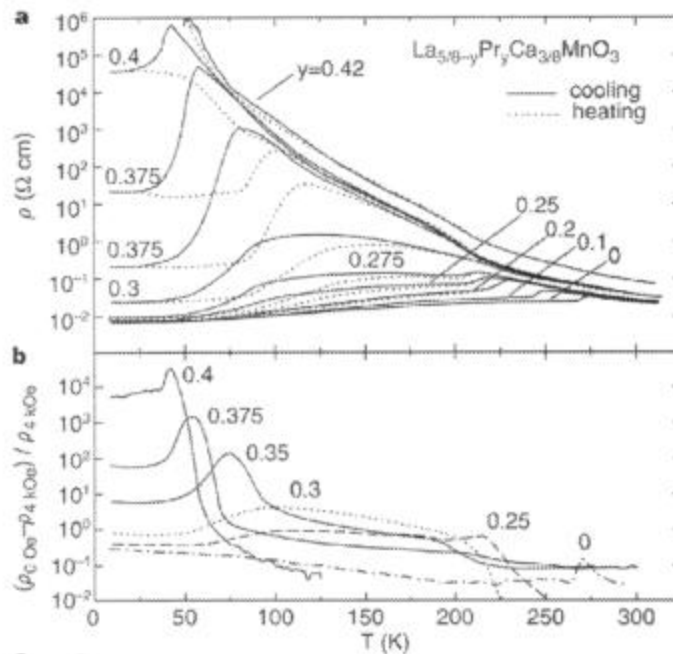


Figura 4.2: (a) Resistividad y (b) magnetoresistencia del $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ en función de la temperatura, tomada de la ref. [11]. El campo utilizado fue de 0.4 T, el cual es suficiente para orientar los dominios FM pero no afecta a la fase CO.

Notemos que el cálculo realizado por los autores es usando la definición alternativa de MR:

$$MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)} \quad (4.1)$$

Como hecho destacable, a partir de $y=0.3$ se produce una gran variación en la temperatura de transición metal - aislante (T_{im}), siendo esta cada vez menor a medida que se aumenta el valor de y .

La fracción de fase FMM en cada muestra disminuye también con y ; notablemente, la MR es mayor en la medida en que T_{im} es menor.

En vista de estos resultados nos propusimos realizar la investigación del efecto MR en distintas muestras del compuesto con separación de fases $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con el objeto de entender el mecanismo responsable de la CMR en sistemas PS. Las ventajas de este compuesto para realizar este estudio pueden resumirse en:

- a) El compuesto presenta la secuencia de fases PI-FMM-AFCO en función de la temperatura, por lo que se puede estudiar la MR asociada a cada una de estas transiciones.
- b) Por debajo de T_{co} se observa la coexistencia de las fases FMM y AFCO. Dado que la fracción relativa en que se encuentran estas fases puede controlarse a través de tratamientos térmicos [21], es posible estudiar la MR en el régimen de PS en función de dicha fracción.
- c) Estos estudios pueden realizarse sin cambiar los valores de las temperaturas de transición (T_C y T_{co}), las cuales no se modifican mayormente con el tratamiento térmico. Esto nos permite tener solamente un grado de libertad en el sistema, la fracción de fase FM.

A continuación presentamos los estudios realizados en tres muestras de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, que fueran obtenidas con distintos tratamientos térmicos, dando lugar a muestras con distinto tamaño de grano cerámico y distinta fracción de fase FMM a baja temperatura.

Resultados

Muestra I

La muestra I es percolativa y es la que contiene más fracción FMM de las estudiadas en este trabajo ($f \approx 54\%$) como se vio en el Capítulo III a partir de las mediciones de magnetización. Por otra parte también es la muestra que más fracción FMM percolativa (y) contiene entre las muestras utilizadas. Esto último surge de las mediciones de transporte. Su tamaño de grano promedio es de 450 nm. Sobre esta muestra se realizaron mediciones de resistencia versus temperatura para campo cero y para un campo de aproximadamente 0.6 T.

Se realizaron mediciones de resistividad en los tres modos mencionados en el Capítulo III: FC, en el cual el campo se aplica a temperatura ambiente y se mantiene encendido durante todo el ciclo térmico, ZFC, en el que el campo se aplica una vez que la muestra fue enfriada y se mantiene durante el calentamiento de la misma, y TOTO, en el cual el campo es encendido y apagado por períodos cortos (60 seg.) durante toda la medición.

En la figura 4.3a se presenta la resistividad de la muestra en función de la temperatura (ciclo de enfriamiento) en campo cero y en un campo de 0.6T, este último aplicado en el modo FC. La figura 4.3b muestra la magnetoresistencia calculada a partir de esas mediciones, en el ciclo de enfriamiento.

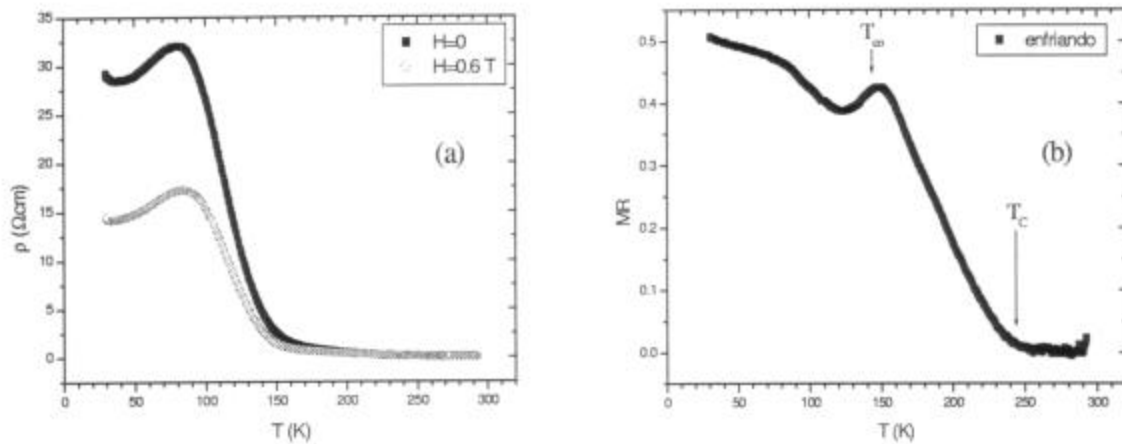


Figura 4.3: (a) Resistividad en función de temperatura (enfriando) para $H = 0$ y $H = 0.6\text{ T}$ (FC). (b) Magnetoresistencia de la muestra I en modo FC. Vemos que la MR tiene un pico en bajada alrededor de 150 K y otro en subida a aproximadamente 200 K.

La MR tiene un pico en la bajada en temperatura alrededor de $T \approx T_{co}$ (temperatura de orden de carga), esto no resulta extraño ya que la aplicación de un campo magnético pequeño puede disminuir la temperatura a la que se produce la transición FMM - AFCO. Este efecto ocurrirá preferentemente en zonas en donde el CO sea débil, por ejemplo en las interfases entre zonas FMM y AFCO.

Esto tiene como consecuencia que cuando la curva ρ vs. T sin campo aplicado aumenta su resistencia abruptamente, la curva con campo aplicado tiene aun resistividad baja, lo que se evidencia en un pico en la MR.

Sin embargo, es importante notar que no se observa el pico cerca de la transición PI - FMM, el cual ha sido observado por otros autores como se mostró en la figura 4.1.

Además de esto, notemos que la magnetoresistencia de baja temperatura es de aproximadamente el 50 %, un valor sustancialmente mayor que el esperable para una muestra granular homogénea para campos bajos.

Veamos que ocurre si la MR se calcula a partir de una medición con campo magnético aplicado en modo ZFC.

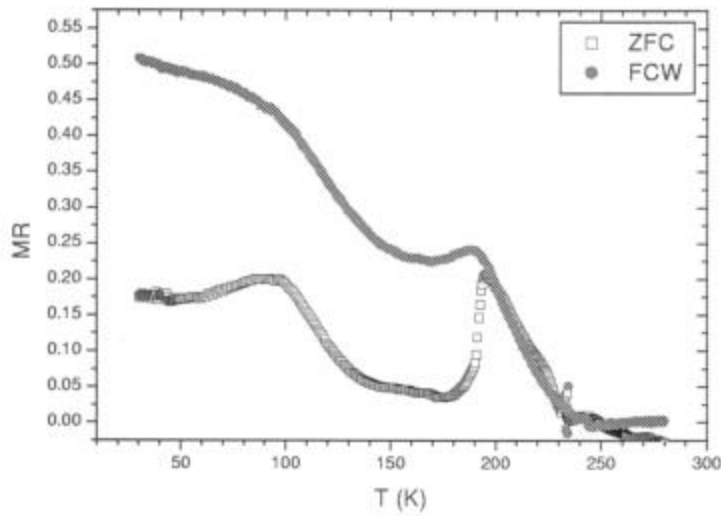


Figura 4.4: Magnetoresistencia en modo ZFC y FCW.

En la figura 4.4 vemos la MR ZFC comparada con el semiciclo de calentamiento de la MR FC (indicada como FCW: *field cooled warming*).

Vemos que la curva ZFC presenta dos picos. El pico que está cerca de 200 K tiene su origen (al menos en parte) en el corrimiento de la T_{co} dado por el campo magnético (notar que las curvas ρ vs. T tienen una histéresis marcada entre el enfriamiento y el calentamiento que corre la T_{co} hasta aproximadamente 200 K, ver figura 3.4) y también está presente en la curva FC.

Además del pico en 200 K la curva ZFC tiene otro pico en $T \approx 100$ K. Este puede ser atribuido a algún tipo de activación térmica. Para entenderlo consideremos que la MR está dada por la fracción del material que es FMM, ya que a través de ella se da el transporte eléctrico. En el modo ZFC primero se enfría a la muestra, luego se aplica el campo magnético y se calienta a la misma. A baja temperatura los dominios ferromagnéticos están “congelados” en su orientación. Al aplicar un campo bajo puede que el mismo no resulte suficiente para orientarlos completamente. Esta

orientación se consigue al entregar energía térmica y el progresivo “descongelamiento” de los dominios al calentar la muestra produce un aumento en la MR.

Una vez que se alcanza la orientación total de los dominios la curva de MR sigue en su forma a la curva FCW.

Debe notarse que el valor de MR_ZFC a 30 K es aproximadamente del 20 %, que es el orden de magnitud esperable para un compuesto granular homogéneo FMM.

La comparación de las curvas de MR en modo FCW y ZFC nos permite realizar algunas hipótesis respecto de los efectos del campo magnético en sistemas con separación de fases.

Según el modelo de transporte en paralelo visto en el Capítulo III, la resistividad de baja temperatura cumple:

$$\rho(T \ll T_{co}) \cong \frac{\rho_{FM}}{y}, \quad (4.2)$$

siendo "y" la fracción percolativa de la fase FMM y ρ_{FM} la resistividad correspondiente a un compuesto FMM homogéneo, incluyendo su dependencia con la temperatura y las características granulares de la muestra. En la hipótesis de que la aplicación de un campo magnético afecta sólo a la orientación de la fracción FMM, la magnetoresistencia de baja temperatura será:

$$MR_{FM} \cong \frac{\rho_{FM}(0) - \rho_{FM}(H)}{\rho_{FM}(0)} = 1 - \frac{\rho_{FM}(H)}{\rho_{FM}(0)} \quad (4.3)$$

Esta expresión es independiente de "y", y dice esencialmente que con la hipótesis realizada la MR de un compuesto con separación de fases es la misma que la de un ferromagnético homogéneo. Esto es lo que se observa para la MR a 30 K en el modo ZFC.

Está claro entonces que para dar cuenta de la MR en el modo FC es necesario hacer alguna hipótesis adicional sobre el comportamiento de "y" en presencia de un campo magnético.

Si, dado que el estado de separación de fases supone que la competencia entre las fases AFCO y FM se resuelve en una escala espacial corta, es decir, que la energía libre tiene un carácter local, y que la misma puede esquematizarse con un doble pozo de potencial con mínimos muy cercanos al menos en las proximidades de la frontera entre ambas fases, uno puede esperar que en el modo FC un campo magnético pequeño puede prevenir la formación de la fase AFCO en regiones del material donde, en ausencia de campo, esa transición se produce. Con esta hipótesis el efecto del campo magnético en el modo FC será el de aumentar la fracción de material FM, con el consecuente

aumento de la fracción percolativa "y". En ese caso la expresión para la MR a bajas temperaturas tendrá la forma:

$$MR \cong 1 - \frac{\rho_{FM}(H) y(0)}{\rho_{FM}(0) y(H)}, \quad (4.4)$$

que dice que si el campo magnético induce un aumento de "y" entonces la MR puede tomar valores mayores que los de una muestra FMM homogénea a baja temperatura.

Los resultados presentados hasta ahora sugieren que mientras que en el modo ZFC la MR se debe mayormente a la alineación de los dominios FMM, en el modo FC existe además un efecto adicional de crecimiento de la fracción FMM inducido por el campo magnético. Esto significa que las diferencias en la resistividad encontradas entre los dos modos al realizar los ciclos de calentamiento se deben principalmente a la diferencia en el valor inicial de "y" del cual estamos partiendo a baja temperatura ($T_{ZFC} \approx 30K$). Una forma laboriosa de ver cómo es este efecto en función de la temperatura sería realizar las mismas experiencias para distintos valores de T_{ZFC} . De esta forma se podría tener una idea aproximada de cómo es el cambio de "y" respecto del modo en que se está midiendo para distintas temperaturas.

Un método alternativo y mucho más sencillo de implementar es el que hemos llamado TOTO, descrito en el capítulo III. Las curvas TOTO son obtenidas a medida que la muestra se enfría desde temperatura ambiente. A intervalos regulares de temperatura el campo se enciende, se realiza la medición con el campo aplicado, y luego se apaga el campo nuevamente, tomando el valor de la resistencia correspondiente a campo cero. El período con que se realizó este proceso fue de alrededor de 60 segundos, en mediciones donde la velocidad de enfriamiento era de alrededor de 2K/min.

Siguiendo con el razonamiento expuesto más arriba, es esperable que si aplicamos un campo magnético pequeño por un tiempo corto una vez que la muestra fue enfriada a una dada temperatura y las fracciones por FMM y AFMO ya están establecidas, la barrera de energía entre los pozos no permitirá un cambio de poblaciones entre ambas fases. Con esta forma de medir el efecto que la aplicación del campo magnético tendrá a cada temperatura sobre la cantidad de cada una de las fases presentes en la muestra será mínimo, por lo que la resistividad sólo se verá afectada por el efecto de orientación de los dominios FMM.

En la figura siguiente se muestran los resultados de la MR obtenidos en el modo TOTO, y a continuación (Fig. 4.6) su comparación con el modo FC.

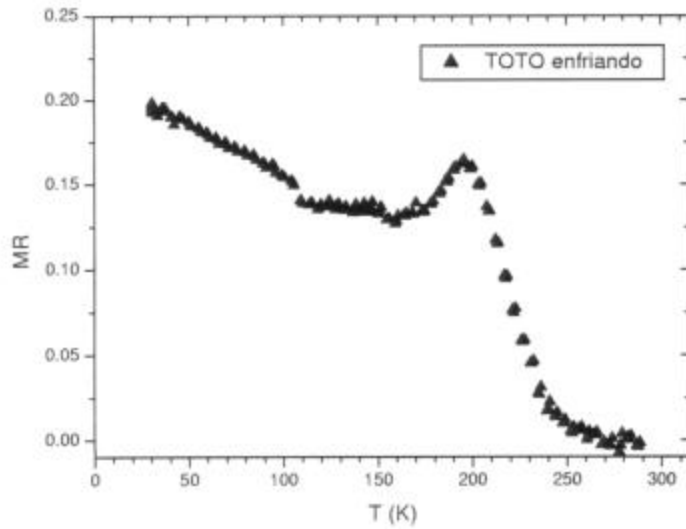


Figura 4.5: magnetoresistencia TOTO para la muestra I.

La MR(TOTO) muestra claramente un pico en las cercanías de T_C , tal cual lo esperable en muestras FMM homogéneas. A baja temperatura, el comportamiento es el de un FMM granular homogéneo, es decir, la MR crece linealmente hasta un valor próximo al 20% a 30 K. O sea que el comportamiento global de la MR(TOTO) es el de un ferromagneto homogéneo, independientemente de que por debajo de T_{co} el estado del sistema sea el de separación de fases. La descripción de la MR a bajas temperaturas coincide entonces con la dada por la ecuación (4.3), es decir, independiente de "y".

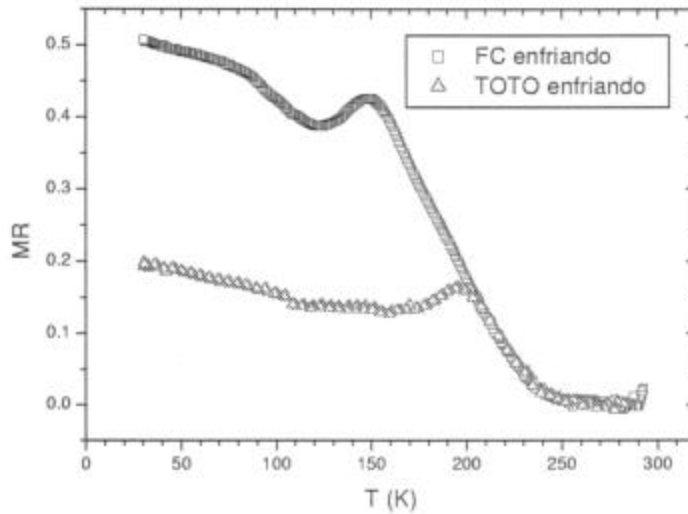


Figura 4.6: Comparación entre las MR en los modos FC y TOTO.

Comparando con los resultados obtenidos en el modo FC (Fig. 4.6) vemos que ambas MR, TOTO y FC, empiezan a ser apreciables por debajo de $T \approx T_C$ al enfriar, coincidiendo ambas en una misma curva. Claramente las curvas se separan alrededor de 200 K, es decir, a esa temperatura el estado del sistema comienza a depender fuertemente de la forma en que se aplique el campo. Algunos autores [16] han reportado que a $T \approx 200K$ tiene inicio una separación de fases estructural: mediante la difracción de neutrones pudieron establecer que a partir de esa temperatura empieza a formarse una nueva fase, con características estructurales similares a la que luego será la AFCO, aislante, pero sin sus propiedades magnéticas y de orden de carga.

La diferenciación entre las curvas de MR cuando el material entra en el estado de separación de fases es una clara evidencia de que la respuesta al campo magnético no es la misma en sistemas homogéneos que en sistemas con separación de fases. En el modo TOTO, el papel del campo magnético es disminuir las fluctuaciones y alinear los dominios FMM, dejando fija su concentración. En el modo FC, mientras el compuesto es homogéneo el campo sólo produce alineación de dominios y supresión de fluctuaciones, y la respuesta es igual a la que se obtiene en el modo TOTO. Sin embargo, cuando se produce la separación de fases el campo magnético produce un efecto adicional en el modo FC, modificando la fracción relativa de las fases coexistentes.

Esto último será, en principio, el fenómeno dominante en la MR de bajo campo de estas manganitas con separación de fases.

Los resultados presentados hasta el momento corresponden a una muestra donde la fase FMM tiene características percolativas por debajo de T_{co} . Vamos ahora a presentar las mediciones de MR para una muestra no percolativa de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$.

Muestra II

Esta muestra es no percolativa, su contenido de fracción FMM inicial (f) es del 9 % y se encuentra justo por debajo del límite de percolación. Esta cercanía con el límite de percolación puede inferirse porque existe en la serie descrita en el Capítulo III una muestra percolativa con $f_0 = 9 \%$. La muestra II, por su parte, presenta un comportamiento aislante a baja temperatura.

En la siguiente figura se muestran la resistividad y la MR en modo FC con un campo magnético de 0.6 T, para la muestra II.

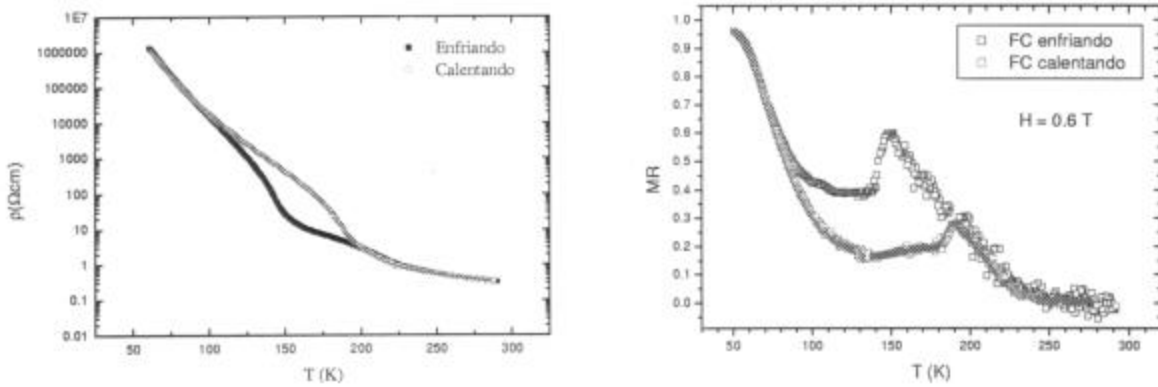


Figura 4.7: MR FC para la muestra II. Se calculó MR para campos de 0.45 T, 0.5 T y 0.75 T, las curvas obtenidas son similares mostrando una mayor MR a mayor campo.

Al calcular MR en modo FC, vemos que el efecto es muy grande, incluso más que para la muestra I, llegando hasta casi un 100 % a baja temperatura. Esto indica que el efecto de aplicar el campo de este modo en una muestra no percolativa, pero cerca del límite de percolación es realmente colosal. Vemos que al mostrar el ciclo completo, es notoria la histéresis aludida en la sección anterior como así también los picos en T_{co} correspondientes a cada uno de los hemiciclos.

También calculamos MR en modo TOTO, en la siguiente figura se muestran las curvas TOTO y FC enfriando para su comparación.

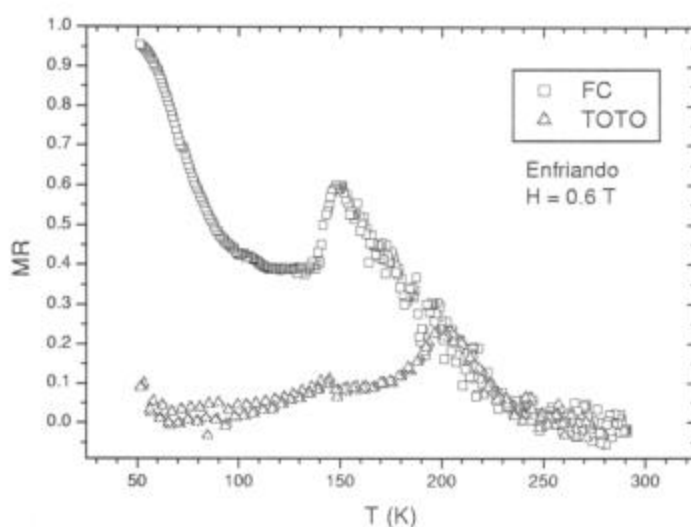


Figura 4.8: magnetoresistencia FC y TOTO para la muestra II. Es notoria la separación de las curvas por debajo de 200 K.

La MR TOTO tiende a cero al bajar la temperatura, esto es lo esperable en una muestra no percolativa pues, según vimos, el único efecto en este modo es el de orientar dominios FMM que en este caso no están conectados y entonces no puede mejorar el transporte al aplicar un campo magnético.

En esta muestra, el aumento de fracción FMM inducido por el campo lleva al sistema a percolar y produce una reducción importante en la resistividad. En este tipo de muestras, el campo induce un cambio cualitativo llevándolas del régimen no percolativo al percolativo y esto es lo que da origen a la CMR a bajo campo magnético [32].

Muestra III

La muestra III es una muestra percolativa, con f_0 de aproximadamente el 15 %, como puede obtenerse de las curvas M vs. T mostradas en el Capítulo III. Esta muestra no difiere cualitativamente de la muestra I, ya que en ambas percola la fracción FMM. Su tamaño de grano promedio es de 950 nm.

En la siguiente figura mostramos la MR TOTO calculada con un campo de 0.6 T comparada con la MR FC para ese mismo campo.

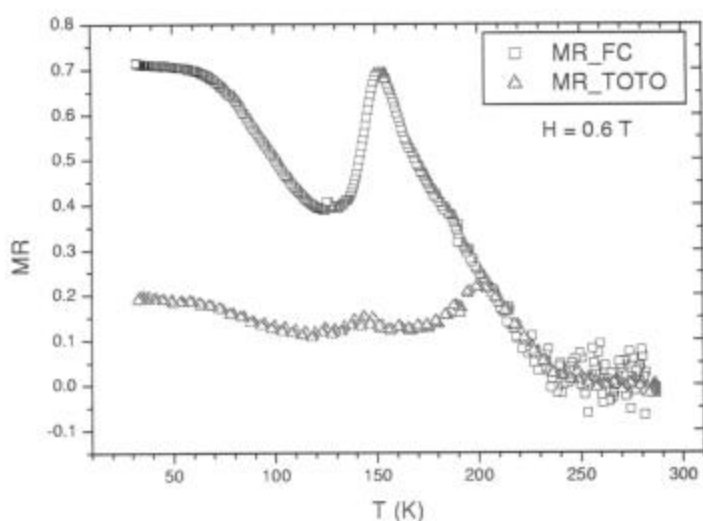


Figura 4.9: Comparación de las MR TOTO y FC para la muestra III. Vemos que el comportamiento es similar al de la muestra I.

La comparación de las MR de la figura 4.9 es muy similar a la vista en la figura 4.6 para la muestra I. Además es importante recalcar que la MR TOTO de ambas muestras percolativas tiende al 20 % a baja temperatura que es el valor correspondiente a una muestra FMM granular homogénea, o sea que es lo esperable si la fracción FMM percola y no hay efecto de crecimiento de la misma inducido por el campo.

Por otro lado es notorio que la MR FC es mayor para esta muestra que para la muestra I.

Los resultados correspondientes a las muestras I y II, indican que la aplicación de un campo magnético en modo FC produce un aumento en la fase FMM. Resulta interesante entonces estudiar este aumento en función del campo magnético aplicado. Para este fin se midió la resistividad vs. temperatura para distintos campos magnéticos (de 0.3, 0.45, 0.6 y 0.75 T), y se utilizaron esas mediciones para calcular la MR en función de ΔH .

La MR FC fue calculada en función de la variación del campo magnético utilizando las mediciones de la resistividad con distintos campos magnéticos. Con ellas se puede definir una MR como sigue:

$$MR(H_{min}, H_{max}) = \frac{R(H_{min}) - R(H_{max})}{R(H_{min})}; \text{ con } H_{min} < H_{max}. \quad (4.5)$$

De este modo podremos estudiar la variación de la resistencia en función de tres parámetros:

- a) Variando H_{max} con H_{min} fijo

- b) Variando H_{min} con H_{max} fijo
- c) Variando $\Delta H = H_{max} - H_{min}$.

En las siguientes figuras se muestra la MR correspondiente a mantener fijo H_{min} .

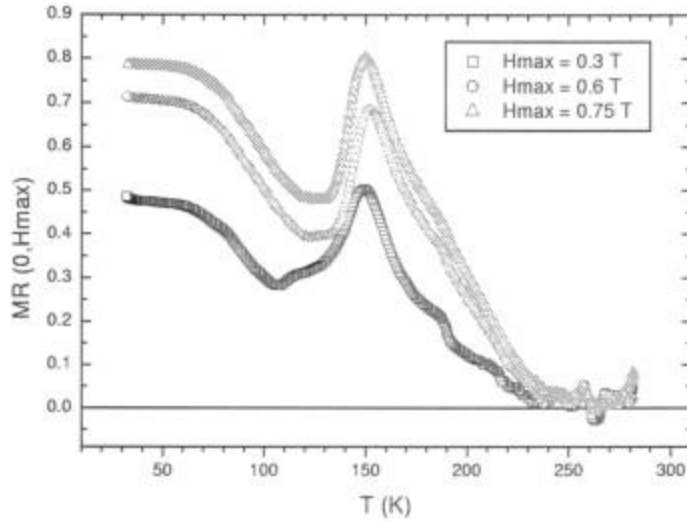


Figura 4.10: $MR(0, H_{max})$ tiene la misma forma que la correspondiente a la muestra I y crece al crecer H_{max} . Es notorio que $MR(0, 0.6$ T) es mayor para esta muestra que para la I.

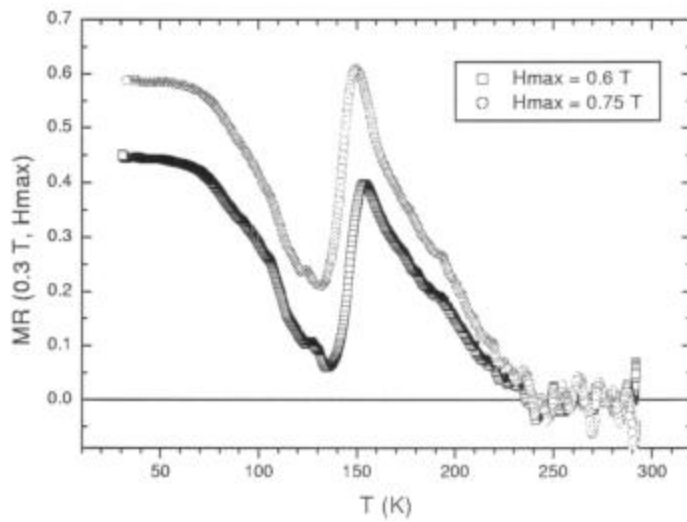


Figura 4.11: $MR(0.3$ T, H_{max}). Notar que $MR(0.3$ T, 0.6 T) < $MR(0, 0.3$ T) aunque ambas corresponden al mismo ΔH .

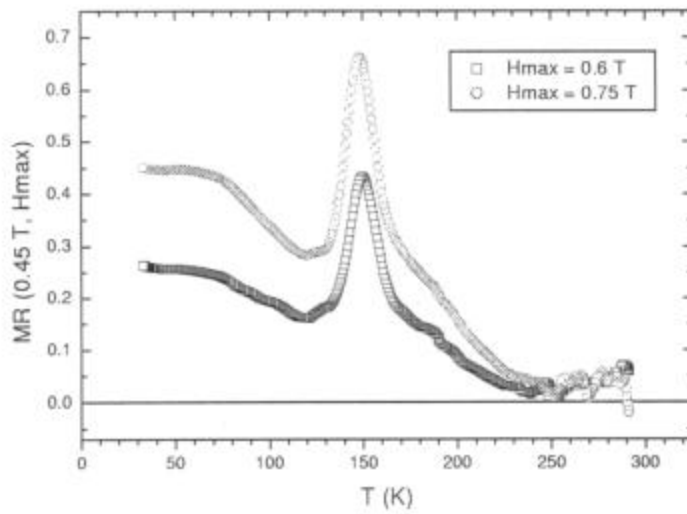


Figura 4.12: MR(0.45 T, H_{max}). Vemos que la reducción en ΔH hace más notorio al pico respecto del valor de MR a baja temperatura.

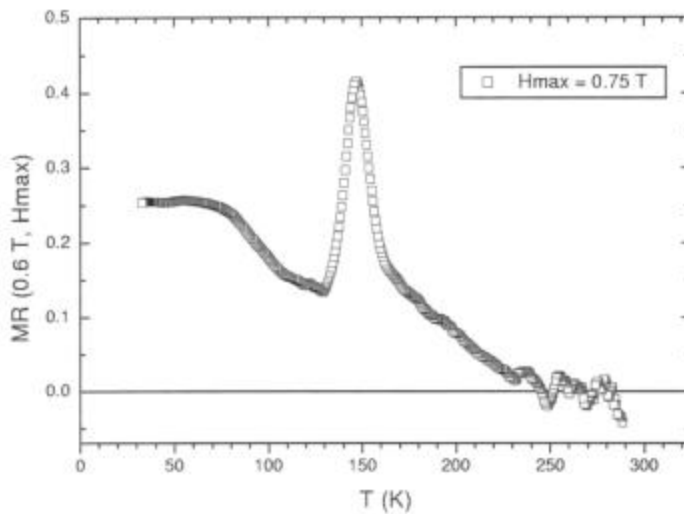


Figura 4.13: MR(0.6 T, 0.75 T). La diferencia entre MR del pico y MR de baja temperatura se evidencia más cuanto mayor es H_{min} .

Todas las curvas vistas corresponden al semiciclo de enfriado. Vemos que es notorio el pico en $T \approx T_{co}$ como en las otras muestras, y la $MR(T_{pico})$ depende de H_{min} y H_{max} .

Por debajo de T_{co} el comportamiento se corresponde con un aumento de la fase FMM inducido por el campo, como se comentó anteriormente, pero en las mediciones correspondientes a la muestra III

esto se hace más notorio al comparar las MR con distinto H_{max} para un mismo H_{min} y, como era de esperarse, el crecimiento de la fase FMM es función de ΔH . Debemos recordar sin embargo que a este efecto de aumento de fase debe agregarse el de alineamiento de dominios FMM existentes en un material homogéneo.

Comparemos ahora las mediciones con ΔH similares y distintos H_{max} y H_{min} .

Como sabemos que la separación de fases juega un rol fundamental en la MR tomaremos puntos de cada medición a una temperatura en la que sepamos que hay separación de fases, en este caso tomaremos los correspondientes a 30 K.

Graficamos entonces, en la siguiente figura, la MR a 30 K para todas las combinaciones de campos mínimo y máximo en función de ΔH .

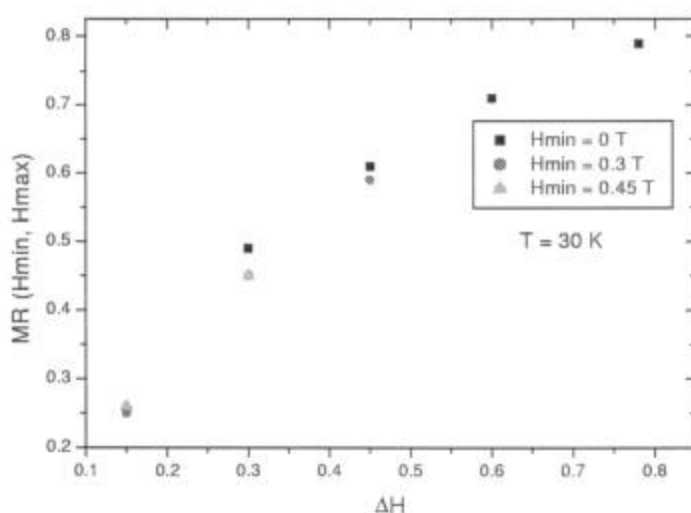


Figura 4.14: MR vs. ΔH . Podemos observar que MR aumenta con ΔH como ya habíamos visto para un H_{min} fijo. Además para un mismo ΔH , MR disminuye al aumentar H_{min} .

La MR a temperatura fija muestra la variación que era notoria en las curvas MR vs. T en las que se evidenciaba un aumento de la misma al aumentar H_{max} manteniendo H_{min} constante. Por otro lado, si bien los puntos con $H_{min} = 0.3$ T y 0.45 T se superponen en el gráfico, es claro que al aumentar H_{min} disminuye MR para un mismo ΔH . Esto último indica que la MR es dependiente de la situación inicial de la muestra (por inicial queremos decir la situación con el H_{min} aplicado), y si sabemos que el campo magnético induce un aumento en la fracción FMM habrá que considerar este cambio en el modelo que se quiera proponer para la MR.

Notemos que lo comentado en el último párrafo puede verse también comparando la $MR(0, 0.6 T)$ de las muestras I y III, ambas percolativas pero con distinta fracción FMM inicial. La fracción FMM inicial de la muestra I es $f_0 \approx 0.54$ y la de la muestra III es $f_0 \approx 0.15$. La siguiente figura muestra esa comparación.

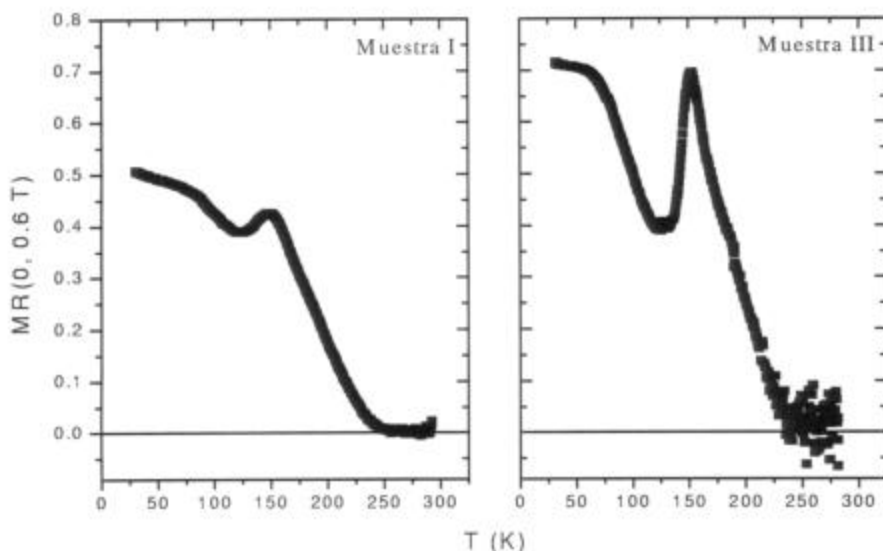


Figura 4.15: La MR de las muestras I y III para 0 y 0.6 T en modo FC, indica que muestras con baja fracción FMM inicial tendrán alta MR

Las dos situaciones responden a un mismo fenómeno: un ΔH dado induce una cierta variación de la fracción FMM $\Delta f \propto \Delta H$, y como la MR mide el cambio en la resistividad normalizado a su valor sin campo, podemos asociar a esta cantidad con la relación entre el cambio en la fracción FMM y la fracción FMM inicial: $\Delta f/f_0$.

De la figura precedente puede concluirse que la MR en un compuesto con separación de fases es dependiente de la fracción inicial f_0 , y que mayor es la MR cuanto más pequeña sea f_0 . Lo mismo es válido para dos mediciones con distintos H_{min} e igual ΔH , ya que f_0 es proporcional al campo más pequeño en la definición de la $MR(H_{min}, H_{max})$ realizada en esta sección. Esto indicaría que el cambio Δf no es directamente proporcional a la fracción FMM inicial. Cualitativamente, la situación podría esquematizarse como se muestra en la figura (4.16). En la siguiente sección vamos a tratar de dar una base cuantitativa a esas observaciones.

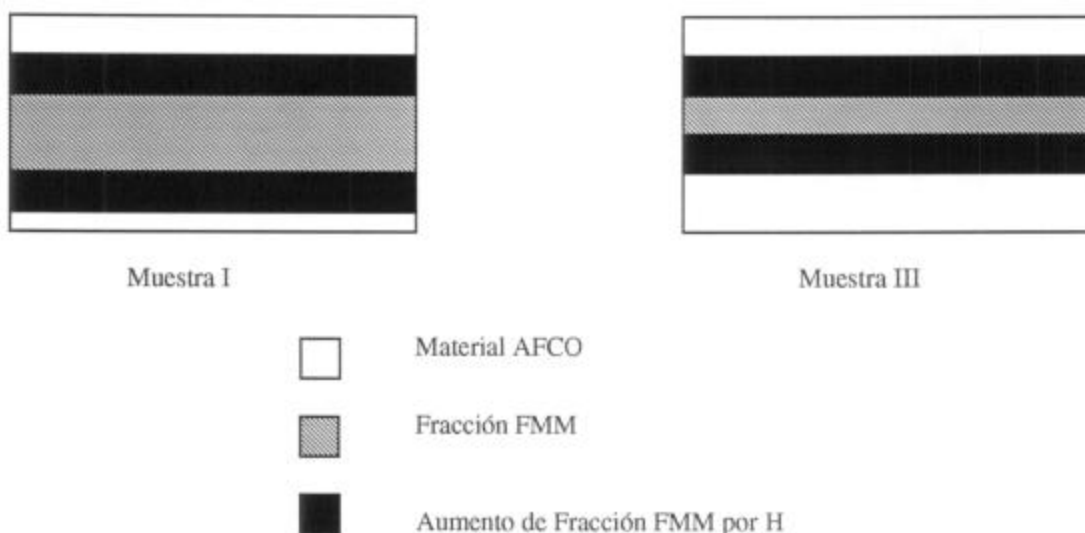


Figura 4.16: Se esquematizan las muestras I y III. Podemos ver que para la muestra I el aumento de f dado por el campo es menos significativo que para la muestra III, es por eso que la MR de esta última es mayor.

Dependencia de $f(H)$ a partir de la magnetización

En la sección anterior presentamos evidencias de que la variación en la cantidad de fase FMM " Δf " inducida por un aumento de campo magnético " ΔH " es proporcional a ese aumento. Procederemos ahora a un estudio cuantitativo de la dependencia de f con H .

La variación Δf puede depender en principio del campo aplicado, la fracción FMM inicial de la muestra " f_0 " y la temperatura.

Hemos visto que cada muestra tendrá una distinta cantidad de fase FMM según el tratamiento térmico a que haya sido sometida, entonces podemos utilizar estas muestras para estudiar el efecto en función de f_0 . Δf estará controlado por ΔH y para simplificar el estudio realizaremos mediciones a temperatura fija, de este modo no consideraremos el efecto de esta variable en Δf .

La magnetización nos brinda una forma directa de obtener el valor de f , ya que esta es proporcional a la cantidad de material FMM que hay en la muestra.

En un sistema con separación de fases, la magnetización se puede expresar como:

$$M(H) = f(H) M_{homog.}(H), \quad (4.6)$$

siendo $M_{homog.}$ la magnetización de un material FMM homogéneo.

En esta expresión está implícito que la fase AFCO tiene una contribución pequeña a la magnetización para el rango de valores de campo en que se realizaron las experiencias.

Entonces, un cambio en H afecta tanto a f como a M_{homog} , el cambio en la primera es nuestra hipótesis, mientras que el cambio en M_{homog} se debe a la orientación de los dominios producida por el campo externo. Si queremos obtener información sobre $f(H)$ debemos medir la magnetización en forma tal que podamos independizarnos de la variación de M_{homog} y así estudiar sólo la variación de f . El método empleado consistió en enfriar la muestra hasta la temperatura deseada en modo FC con un campo " H_{FC} " (que variamos de ciclo en ciclo) y luego medir la magnetización aplicando un campo mayor " H_{med} ". De este modo, la magnetización obtenida dependerá de los dos campos involucrados de la siguiente forma:

$$M(H_{FC}, H_{med}) = f(H_{FC}) M_{homog}(H_{med}) \quad (4.7)$$

El hecho de que f sólo dependa de H_{FC} se debe a que a baja temperatura las fracciones relativas de las distintas fases ya están establecidas por el campo aplicado en modo FC y la aplicación de un campo moderado adicional resulta insuficiente para modificarlas. Por otro lado, M_{homog} depende de la orientación relativa de los dominios FMM por lo que sólo dependerá del campo mayor (en este caso, H_{med}).

Las mediciones de magnetización fueron realizadas en Brasil, en el Instituto de Física de la Universidad Federal de Rio de Janeiro por el Dr. Luis Ghivelder.

En nuestras mediciones el H_{med} fue de 1 Tesla mientras que los H_{FC} fueron de 0 a 1 Tesla. Con cada una de estas mediciones tenemos la magnetización de baja temperatura para cada H_{FC} .

La fracción FMM se obtiene directamente, sin hipótesis adicionales, como el cociente entre $M(H_{FC}, H_{med})$ y la magnetización de saturación correspondiente a una muestra FMM homogénea $M_{homog}(H_{med}) \approx 3.5 \mu_B/Mn$.

Como el H_{med} es siempre el mismo f sólo depende de H_{FC} , al que a partir de aquí llamaremos H .

En la figura 4.17 se muestran los resultados correspondientes a dos muestras de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, similares a las presentadas en la sección experimental.

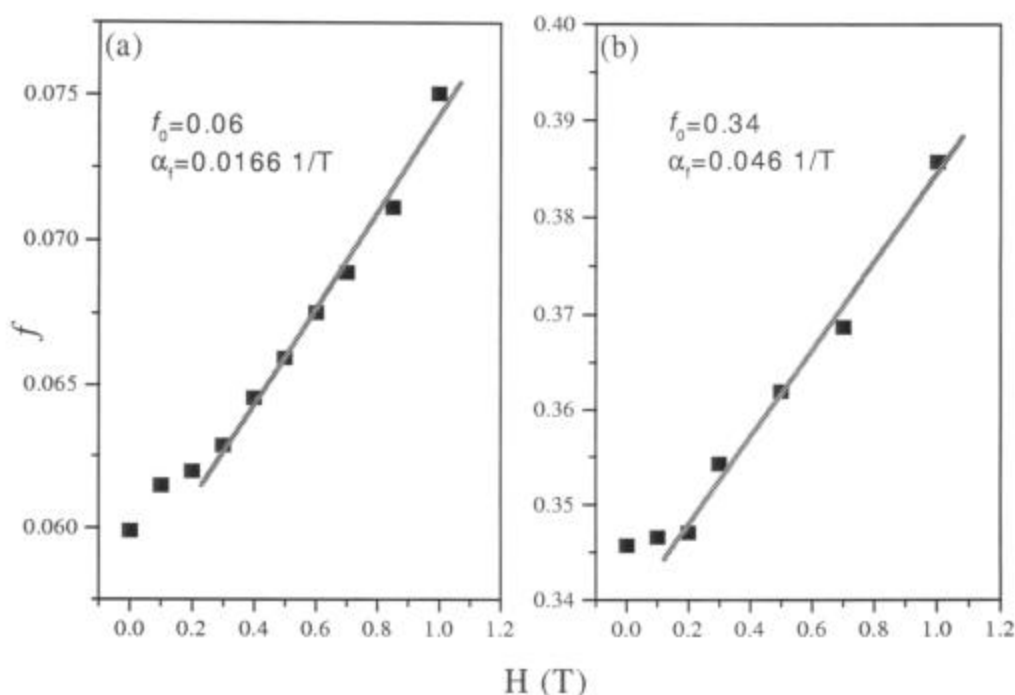


Figura 4.17: f vs. H para (a) la muestra E descrita en la sección experimental y (b) una muestra similar a la muestra I; ambas obtenidas a partir de la magnetización a 5K. Las líneas indican un ajuste de tipo $f = f_0 + \alpha_f H$.

Vemos que la dependencia de f con H es aproximadamente lineal a partir de un valor cercano a los 0.2 Tesla. Entonces podemos ajustar los puntos experimentales con una recta

$$f(H) = f_0 + \alpha_f H, \quad (4.8)$$

y obtener los valores de f_0 y α_f para cada muestra. Los resultados que se presentan en las figuras indican una cierta dependencia de α_f con f_0 . Es importante recalcar que de la magnetización resulta una medición directa del valor de f .

En la sección siguiente vamos a mostrar determinaciones indirectas de f , realizadas a partir de mediciones de resistividad.

Dependencia de $f(H)$ a partir de la resistividad - Teoría General de Medio Efectivo (GEM)

La MR en el compuesto con separación de fases $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ puede entenderse cualitativamente considerando un crecimiento de la fase FMM inducido por el campo magnético. En esta sección estudiaremos un modelo fenomenológico que contenga este ingrediente, a fin de dar cuenta de la MR en compuestos con coexistencia de fases. Para ello utilizaremos principalmente nuestros

resultados, pero también lo aplicaremos a resultados obtenidos por otros grupos en distintos sistemas.

Para realizar un modelo de la MR necesitamos antes un modelo para la resistividad para un sistema con coexistencia de fases. La teoría general de medio efectivo (GEM) provee una herramienta para calcular la resistividad efectiva (ρ_e) de un material formado por una combinación de una fase aislante y otra de tipo metálica (con resistividades ρ_{co} y ρ_{FM} respectivamente). Si f es la fracción de fase metálica, se obtiene la siguiente relación constitutiva [22]:

$$f \left(\frac{\rho_e^{1/t} - \rho_{FM}^{1/t}}{\rho_e^{1/t} + A_c \rho_{FM}^{1/t}} \right) + (1-f) \left(\frac{\rho_e^{1/t} - \rho_{CO}^{1/t}}{\rho_e^{1/t} + A_c \rho_{CO}^{1/t}} \right) = 0 \quad (4.9)$$

Donde $A_c = 1/f_c - 1$, siendo f_c la fracción crítica de percolación y t es un exponente crítico cercano a 2 para un sistema tridimensional.

ρ_{FM} y ρ_{co} pueden obtenerse en función de la temperatura a partir de las curvas experimentales correspondientes a una muestra con gran cantidad de fase FMM y otra con preponderancia de fase AFCO aunque no tengamos una expresión matemática de las mismas.

Las propiedades de la función $\rho_e(f)$ que se obtienen de la expresión (4.9) se muestran en la figura 4.18. En la misma hemos tomado los valores $f_c=0.15$, $\rho_{FM}=1$, y $\rho_{co}=10^5$ y $t=2$. En primer lugar, puede verse que la mayor variación de la resistividad en función de f se da en las proximidades de f_c . Esto se hace más evidente de la curva $1/\rho_e(f) d\rho_e(f)/df$ que se muestra en la misma figura, con un pico en $f=f_c$. La relación entre esta curva y la magnetoresistencia es evidente, el parámetro fundamental que las relaciona es el valor de df/dH . A orden cero, y considerando a $df/dH=\alpha_f$, parámetro definido en la sección anterior y que consideramos depende suavemente con del valor de f uno reproduce cualitativamente el resultado esperado: un aumento de la magnetoresistencia a medida que la fracción de fase FMM se acerca al límite de percolación.

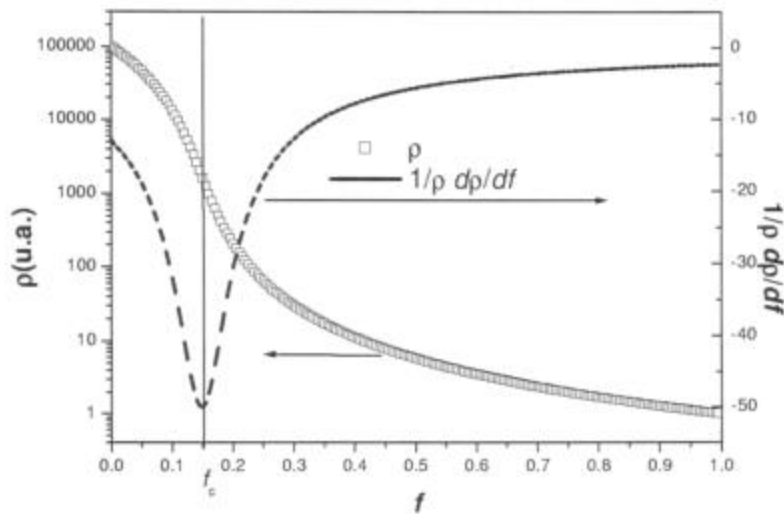


Figura 4.18: $\rho_e(f)$ para la GEM. Se utilizaron los valores $f_c=0.15$, $\rho_{FM}=1$, y $\rho_{co}=10^5$ y $t=2$.

Visto que la forma funcional dada en la ecuación (4.9) contiene las características cualitativas necesarias para dar cuenta de los resultados experimentales observados, vamos a realizar una descripción más cuantitativa de los mismos.

En la ecuación (4.9) tenemos dos parámetros que dependen explícitamente del campo H (supondremos que ρ_{co} no varía con la aplicación de un campo moderado como los utilizados en el presente trabajo). Uno es la fracción FMM, el otro es ρ_{FM} , que contiene la dependencia de la resistividad de un material granular FMM debida a la alineación de la magnetización de cada grano cerámico. Para obtener esta última dependencia se realizaron mediciones de resistividad en función del campo a una temperatura fija, luego de haber enfriado hasta ella en el modo ZFC para no inducir aumento de f .

Los resultados de esas mediciones se muestran en la Figura (4.19)

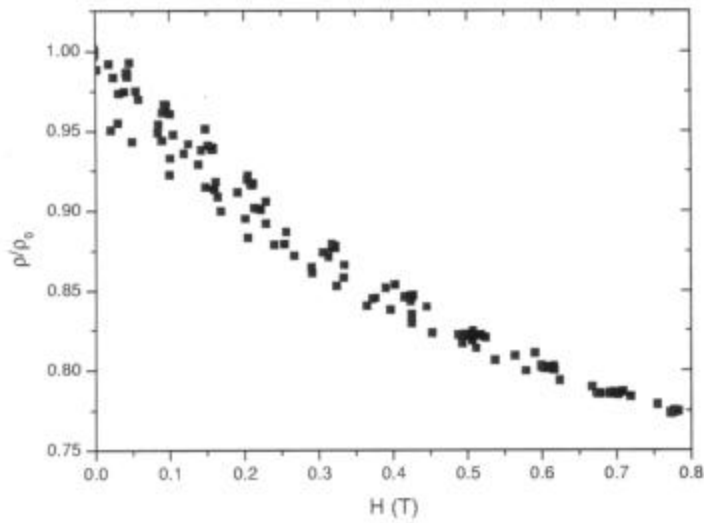


Figura 4.19: Dependencia de la resistividad de la región FMM con el campo magnético a 30 K. Las mediciones fueron tomadas en modo ZFC para luego aplicar campos de 0 a 0.78 T midiendo la resistividad durante el proceso.

Aunque la dependencia de ρ vs. H no es completamente lineal, en primera aproximación la podemos ajustar con una recta para tener una idea del orden de magnitud de variación de la resistividad de la fracción FMM al aplicar el campo, esto nos dará una medida de su influencia en la resistividad total. Tomando

$$\rho_{FM} = \rho_0(1 - \beta_f H) \quad (4.10)$$

se llega a un valor de $\beta_f \approx 0.3$. Este valor fue utilizado para calcular $\rho_{FM}(H)$ en cada caso. El valor de β_f obtenido es cercano al que surgiría de un análisis de los datos correspondientes a muestras policristalinas de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ con distinto tamaño de grano, presentados por H.Y. Hwang y col. [33]. En la referencia, la variación de la resistividad a $T = 40$ K para una variación de H de 0 a 1 Tesla corresponde a valores de $\beta_f = 0.2 - 0.25$.

En la siguiente figura mostramos f vs. H para las muestras I y III calculada mediante la relación (4.9) a partir de las mediciones de resistividad. f_c fue fijado en 0.09 considerando los resultados presentados en la sección experimental, según los cuales dos muestras con esa cantidad de fracción FMM presentan comportamientos distintos frente al transporte eléctrico: una tiene comportamiento metálico a baja temperatura mientras que la otra muestra comportamiento aislante.

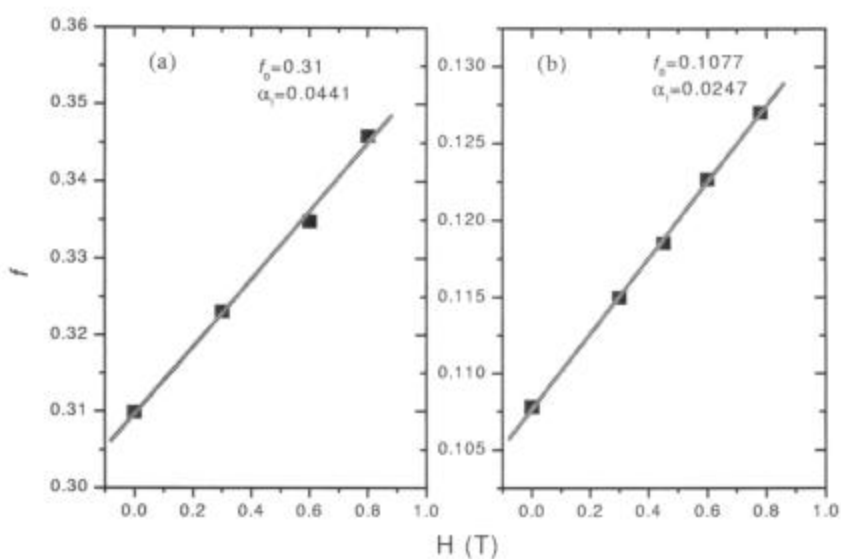


Figura (4.20): f vs. H para (a) la muestra I y (b) la muestra III obtenida a partir de las mediciones de resistividad. Las líneas indican un ajuste de tipo $f = f_0 + \alpha_f H$.

Vemos que la dependencia de f con H es aproximadamente lineal, entonces podemos ajustarla con:

$$f(H) = f_0 + \alpha_f H \quad (4.11),$$

y al igual que lo hecho con las mediciones de magnetización, obtener α_f y f_0 para cada muestra.

Variación de f en función de f_0

Mediante los datos obtenidos para α_f se puede estudiar la dependencia de este parámetro con la fracción FMM inicial f_0 , lo que corresponde a estudiar cómo varía α_f para cada muestra. Para este fin utilizaremos los resultados obtenidos de las mediciones de magnetización y resistividad. En la figura 4.21 se muestra el $\log(\alpha_f)$ vs. $\log f_0$.

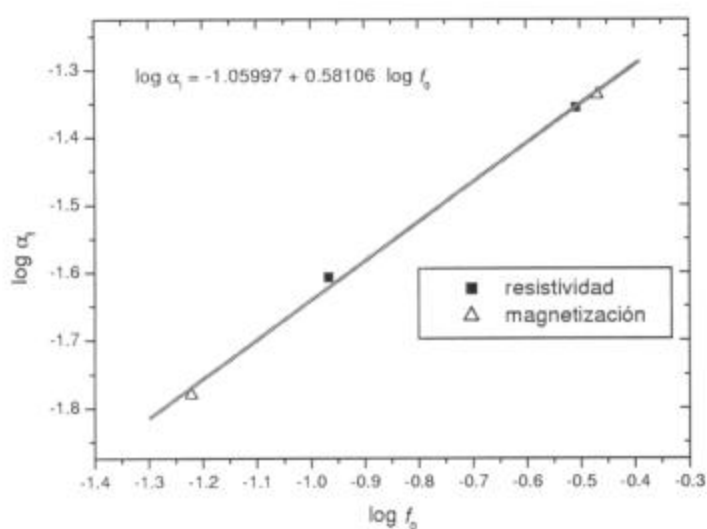


Figura 4.21: $\log \alpha_f$ vs. $\log f_0$ para todas las mediciones. Se indican los puntos obtenidos a partir de la magnetización y resistividad.

Vemos que la dependencia es aproximadamente lineal, lo que indica que α_f es proporcional a f_0^m , siendo m la pendiente del gráfico $\log \alpha_f$ vs. $\log f_0$.

Debe notarse que los dos puntos con mayor f_0 corresponden a la muestra I y fueron obtenidos con distintas técnicas.

El resultado obtenido nos permite realizar un modelo geométrico sobre el significado del parámetro α_f y su dependencia con la fase FMM.

Si suponemos que la fase FMM se agrupa en una región similar a una esfera entonces, como la cantidad de fase FMM es proporcional al volumen de esa esfera,

$$f \propto r^3, \quad (4.12)$$

siendo r el radio de la esfera. Sin embargo es esperable que la variación de fase FMM y por consiguiente α_f dependan de la superficie de contacto entre ambas fases que es donde el CO es más débil, o sea que resulten proporcionales a r^2 . Esto equivale a decir que,

$$\alpha_f \propto f^{2/3}. \quad (4.13)$$

Por otro lado, en muestras percolativas es más lógico suponer que el material FMM se distribuye en canales cilíndricos a través de la muestra, en este caso la cantidad de fase FMM sería:

$$f \propto r^2 \cdot l \quad (4.14)$$

Con r y l el radio y altura del cilindro, respectivamente. De nuevo, es esperable que α_f dependa de la superficie de la región FMM. Si suponemos que en una muestra percolativa l es constante (la longitud de la muestra), entonces la variación de volumen será sólo a través de una variación en r . Entonces α_f cumplirá:

$$\alpha_f \propto f^{1/2} \quad (4.15)$$

Está claro que las dependencias mostradas surgen de imágenes simplificadas y en todo caso lo que ocurre debe ser el resultado de una combinación entre ambas. Siendo así, no resulta extraño que la dependencia real sea $\alpha_f \propto f^{0.58}$, que claramente es un caso intermedio entre los dos resultados.

Finalmente utilizamos los resultados obtenidos para calcular la MR mediante la GEM para distintos ΔH con el fin de compararla con los datos experimentales de la muestra III mostrados en la figura (4.14).

Utilizando la ecuación (4.9) podemos calcular la MR de un sistema con dos fases, si conocemos la fracción FMM inicial y la dependencia de f con el campo magnético aplicado, de la siguiente forma:

$$MR(Hmin, Hmax) = \frac{\rho_e(f(Hmin), \rho_{co}, \rho_{FM}(Hmin)) - \rho_e(f(Hmax), \rho_{co}, \rho_{FM}(Hmax))}{\rho_e(f(Hmin), \rho_{co}, \rho_{FM}(Hmin))} \quad (4.16)$$

En la siguiente figura se muestra este ajuste como así también los valores utilizados de cada uno de los parámetros.

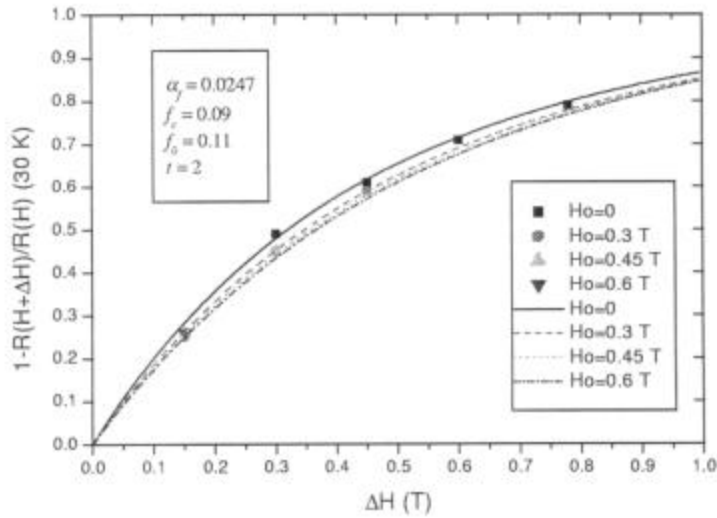


Figura 4.22: Los puntos son datos experimentales obtenidos a 30 K mientras que las líneas corresponden al cálculo de MR con la GEM.

Hay que aclarar que el hecho de haber calculado MR a temperatura constante, nos liberó de introducir la dependencia en temperatura que tienen f , ρ_{co} y ρ_{FM} , de este modo lo único que hubo que tener en cuenta fue la variación de f y ρ_{FM} por la aplicación de un campo magnético.

Vemos que utilizando la GEM es posible dar cuenta del comportamiento de las muestras de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

MR en $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$

Un procedimiento similar al realizado con nuestros datos fue llevado a cabo con datos experimentales de la referencia [18] correspondientes a la resistividad del compuesto $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$.

En el trabajo mencionado, los autores realizan mediciones FC de resistividad con la muestra correspondiente a $y = 0.02$ para distintos campos magnéticos y al llegar a 5 K invierten lentamente el sentido del campo midiendo en todo el proceso el valor de la resistividad, con lo cual tenemos un valor de resistividad vs. H para todos los campos menores que el utilizado en el proceso FC (al que los autores llaman H_{ann}) incluyendo un valor para campo nulo. Esto nos libera de tener que considerar la variación de la ρ_{FM} dada por el campo magnético si tomamos el valor de la resistividad de campo cero correspondiente a la curva FC de cada uno de los campos al calcular la MR.

Observando mediciones de magnetización, los autores infieren que la fracción FMM para campo nulo es 0.15 y para 7 Tesla, $f = 1$. Con estos valores y observando que la dependencia de f con el campo es aproximadamente lineal, se obtiene un valor de $\alpha_f = 0.12/\text{Tesla}$.

De este modo tenemos fijos los valores de f_0 y α_f , y podemos utilizar la expresión de la GEM para obtener la resistividad a 5 K para cada campo y con ella la magnetoresistencia y ajustar los valores de t y f_c . En este caso utilizaremos la definición alternativa de MR:

$$MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)} \quad (4.17)$$

En la siguiente figura se muestra la resistividad a 5 K y la MR en función de ΔH .

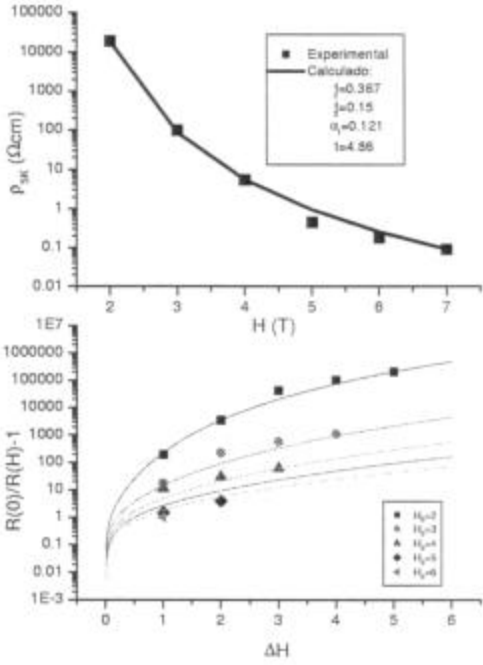


Figura 4.23: resistividad vs. H y MR vs. ΔH para $T = 5$ K. Las líneas indican los valores calculados mediante la GEM. Los valores de t y f_c fueron variados hasta obtener un buen ajuste de los puntos.

Vemos que se logra un buen ajuste de estos últimos datos experimentales mediante la GEM. Los valores de t y f_c dependen de la forma y distribución de los dominios por lo que no es extraño que difieran de un sistema a otro. Es importante notar que usando la definición alternativa de la MR, vemos que el modelo ajusta satisfactoriamente varios órdenes de magnitud de variación tanto de MR como de ρ .

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

Para llegar a una imagen más general de los resultados en un sistema con separación de fases, veamos un análisis hecho mediante la GEM en un sistema con comportamiento distinto al del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Este es el caso del compuesto $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, en este sistema se observa un cambio en la temperatura de transición metal - aislante, T_{im} en la región de dopaje $y \approx 0.3$. Este análisis fue tomado de la referencia [32] (ver figura 4.2).

Para los valores de dopaje más altos se observa una separación entre T_{im} y T_C [12]. Por debajo de T_C el sistema está caracterizado por la coexistencia de clusters FM aislados sumergidos en una región CO. La fracción FM crece en este compuesto al bajar la temperatura por debajo de 80 K y la transición metal - aislante es alcanzada cuando la fracción FM llega al límite de percolación [12]. Estudiaremos entonces la MR obtenida a partir de la GEM utilizando la siguiente ecuación:

$$MR = \frac{\rho\left(f, \frac{\rho_{co}}{\rho_{FM}}\right)}{\rho\left(f + \Delta f, \frac{\rho_{co}}{\rho_{FM}}\right)} - 1 \quad (4.18)$$

Donde Δf es el cambio en la fase FM inducido por el campo magnético. En esta ecuación está implícita la aproximación correspondiente a despreciar la variación de ρ_{FM} con el campo magnético. El parámetro variable es ρ_{co}/ρ_{FM} , el cual es una función monótona de T_{im} . La descripción puede hacerse tomando las siguientes pautas: i) En T_{im} la fracción FM es aproximadamente $f_c = 0.17$ y está fija para todas las muestras [12], ii) la temperatura T_{im} entra en el cálculo a través de ρ_{co}/ρ_{FM} el cual cambia varios órdenes de magnitud en función de la temperatura, iii) en T_{im} el crecimiento de f es igual para todas las muestras y sólo está determinado por el campo aplicado. En la figura 4.21 se muestran los resultados correspondientes a los valores de MR en T_{im} obtenidos de curvas de resistividad con $H=0$ y $H=0.4$ T. Los datos experimentales fueron tomados de las referencias [12] y [11] y la MR fue calculada en función de $(\rho_{co}/\rho_{FM})^{1/2}$ por medio de la GEM.

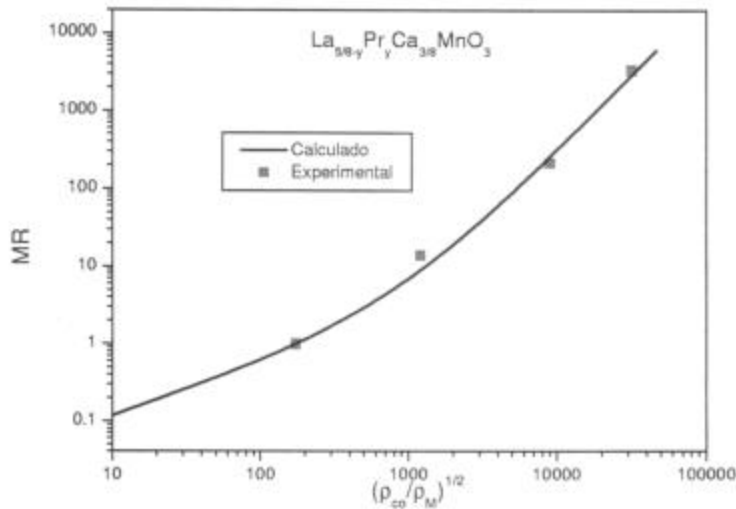


Figura 4.24: MR medida (puntos) y calculada (línea) en muestras de $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$. Los puntos pertenecen a las referencias [12] y [11] y corresponden a muestras con $y = 0.3, 0.35, 0.375$ y 0.4 . Se tomó el valor $f_c = 0.17$ y se obtuvo $\alpha_f = 0.13/\text{Tesla}$.

Los cálculos fueron hechos tomando en cuenta que el máximo de MR se obtiene, para Δf fijo, cuando $f = f_c - \Delta f/2$. El único parámetro libre en los cálculos fue Δf , para el cual se obtuvo un valor de 0.054 .

Si suponemos una variación lineal para la fracción FM en función del campo magnético, podemos definir, al igual que para $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ un parámetro α_f que en este caso es de $0.13/\text{Tesla}$, aunque no está claro que sea pertinente el uso este parámetro ya que no fue obtenido a partir de mediciones para distintos valores de campo magnético.

Notemos que un único parámetro sirve para ajustar la MR en T_{im} en varios órdenes de magnitud, lo cual es una clara imagen del rol que juega el campo magnético en sistemas con separación de fases.

Análisis

En primer lugar vemos que nuestros resultados son compatibles con la idea de que las distintas formas de aplicación del campo magnético afectan de manera diferente al material. En el caso de las mediciones TOTO, el campo sólo contribuye orientando a la fracción de fase FMM existente. Evidencias de esto son el pico que se observa en la MR TOTO cerca de T_C el cual tiene su origen en la supresión de las fluctuaciones térmicas al enfriar las muestras, el hecho de que las mismas evidencien un comportamiento comparable al de un policristal homogéneo y que la MR TOTO de una muestra no percolativa sea cercana a cero para bajas temperaturas.

La aplicación de un campo en el modo FC, en cambio, impide parcialmente la formación de regiones AFCO y por esto induce un aumento en la fracción FMM respecto de una medición sin campo aplicado.

La diferencia en la respuesta del material según el campo sea aplicado en modo FC o TOTO es una consecuencia de la separación de fases y nos da una forma de identificar los rangos en los que el sistema deja de ser homogéneo.

El estudio de f vs. H da una imagen más directa que del efecto de H en modo FC. Vimos que la dependencia de f con H es aproximadamente lineal, aunque en las curvas obtenidas de las mediciones de magnetización se observa que puede existir un campo mínimo a partir del cual esto es cierto, que en nuestro caso resulta cercano a 0.2 T.

Los resultados de f vs. H obtenidos a partir de la resistividad y la magnetización se resumen en la figura 4.21, en donde se muestra que la dependencia del $\log \alpha_f$ con $\log f_0$ es aproximadamente lineal. Esto indica que Δf es proporcional a $f_0^{0.58}$, lo cual es compatible con una imagen geométrica según la cual el cambio en la fase FMM depende de la superficie de contacto entre las fases que coexisten.

Un hecho a destacar es el acuerdo obtenido para los dos puntos con mayor f_0 en la figura 4.21 ya que estos provienen de distintas técnicas de medición.

El efecto de aumento de la fase FMM en el modo FC parece ser el responsable de la magnetoresistencia colosal (CMR) de bajo campo observada en estos sistemas, pero esto es muy dependiente de la muestra observada. Si la muestra en cuestión no es percolativa y está muy lejos de percolar no habrá un efecto notorio, pero si no está muy lejos de percolar, un campo moderado podrá conectar los dominios FMM y entonces habrá una transición de fase no percolativa - percolativa inducida por el campo que dará una CMR.

Otro resultado que sustenta la imagen presentada, es que las muestras con una pequeña fracción FMM son las que muestran un efecto de MR mayor como puede verse en la figura 4.14 al comparar MR para igual ΔH y distinto H_{min} , o en la figura 4.15 al comparar la MR de las muestras I y III. La razón es la esquematizada en la figura 4.16, si bien la variación en f es proporcional a ΔH , en el modelo propuesto la MR es una medida de $\Delta f / f_0$ o sea que cuando f_0 sea pequeño un mismo ΔH dará una MR mayor.

Desde este punto de vista, los resultados de Uehara en $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ presentados en la figura 4.2 no pueden deberse simplemente a la orientación de dominios FMM en una muestra con separación de fases. Una explicación posible es la propuesta en este trabajo, según la cual la MR está originada en la aparición de caminos percolativos en muestras con baja f_0 , para un campo de 0.4 Tesla.

Vemos que la GEM resulta una descripción adecuada para un sistema con separación de fases siempre y cuando se considere cuidadosamente la variación de ρ_{FM} y f con H .

El análisis realizado con los resultados de otros autores refuerza lo expuesto ya que el mismo fue hecho basado en la coexistencia de fases en manganitas y en la variación de la cantidad relativa de las mismas inducida por un campo magnético.

V. Histéresis global - Ciclados térmicos

Introducción

Hemos visto que el compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ presenta dos transiciones de fase, una del estado PI al FMM y otra al AFCO al descender la temperatura.

Tanto la resistividad como la magnetización presentan histéresis entre 70 y 200 K. Esta histéresis fue atribuida a la transición de primer orden entre los estados FMM y AFCO que se produce a 150 K al enfriar y está relacionada con el sobrecalentamiento (sobreenfriamiento) al pasar por la temperatura de transición [24]. Es razonable entonces esperar que en ese rango de temperatura haya algún tipo de relajación de fases metaestables hacia la configuración de equilibrio.

El descubrimiento de la separación de fases en manganitas agrega una nueva variable a considerar puesto que cada una de las fases presentes en el material tiene una dinámica propia y esto puede dar lugar a la evolución de las interfases dentro del mismo. El crecimiento y nucleación de una fase a expensas de otra puede generar comportamientos de tipo irreversible en donde existe la competencia entre estados metaestables. Si las distintas fases tienen un comportamiento distinto frente al transporte eléctrico es esperable algún cambio en la resistividad dado por el cambio en las fracciones relativas de una y otra fase.

En $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ Radaelli y col. observaron junto con las transiciones de fase magnéticas, cambios de tipo estructural entre 220 y 150 K, atribuidos a distorsiones Jahn-Teller de los octaedros MnO_6 , es decir, cambios en la distancia entre los átomos de Mn y O y en el ángulo que forma la unión Mn - O - Mn [26]. Estos cambios ocurren a la misma temperatura que las transiciones eléctricas y magnéticas. Se vio también un ensanchamiento en algunos picos de difracción de rayos X y neutrones en el mismo rango de temperatura. Los resultados fueron interpretados asumiendo la coexistencia de múltiples fases.

Huang y col. [16] mostraron evidencia directa de las transiciones de fase estructurales que ocurren en este material. Utilizaron para esto la técnica de difracción de neutrones, complementada con mediciones de magnetización y transporte. En ese trabajo reportaron que muestras con $x = 0.47, 0.5$ y 0.53 pasan del estado PI al FMM en $T_C \approx 265$ K, luego aproximadamente en 230 K una segunda fase cristalográfica empieza a formarse (A-II), la cual es precursora del CO y hay coexistencia microscópica de las dos fases. Ambas fases pertenecen al mismo grupo espacial y tienen parámetros de red similares, pero por debajo de 230 K comienzan a exhibir distorsiones de tipo Jahn - Teller, la

deformación de los octaedros ocurre en distintos ejes cristalográficos según se trate de la fase FM o de la A-II. La fracción de esta última fase crece al bajar la temperatura pero se observa coexistencia hasta 5 K que es la menor temperatura a la que se mide. La fase A-II se ordena antiferromagnéticamente por debajo de $T \approx 160$ K con estructura de tipo CE. Durante el ciclo térmico observaron cambios en los parámetros de red que conllevan un cambio abrupto en el tamaño de celda cerca de 160 K.

Por otro lado, en una manganita similar, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, Ritter y col. [37] observaron una contracción de volumen de la celda unidad que resulta irreversible luego de ciclar térmicamente a la muestra entre 300 y 20 K. Este efecto es reproducible, lo que estaría indicando un efecto de memoria del material frente a ciclados térmicos. Los autores interpretaron que su origen está dado por una deformación anisotrópica y “twining” relacionado con el orden orbital.

Esto último también fue visto por Mahendiran y col. [38] [39] en distintos compuestos. En la Ref. [38] muestran la inestabilidad de la conducción tipo metálica a baja temperatura frente a los ciclados térmicos, en compuestos tipo $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Los autores sugieren que el origen posible de esta irreversibilidad es un incremento en la deformación en la interfase FMM - CO. Ellos proponen que el efecto se debe a que la distorsión tipo Jahn-Teller de los octaedros de Mn^{+3}O_6 en la interfase se incrementa de un ciclado a otro y esto hace crecer la energía elástica de esa zona e impide el crecimiento de la fase FMM en el ciclado siguiente.

Relajaciones temporales relacionadas con la problemática de la separación de fases fueron observadas tanto en la resistividad como en la magnetización en varios compuestos con separación de fases. [40] [31] [29]. En general estas relajaciones se observaron en casos en los cuales se realizaba un cambio abrupto en el campo magnético aplicado, lo cual daba lugar a la aparición de estados metaestables. En estos trabajos se interpretó a las relajaciones como provenientes de la competencia entre dos estados fundamentales, FMM y AFCO. Smolyaninova y col. [29] vieron también estas relajaciones en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ luego de perturbar el estado de equilibrio de las muestras encendiendo y apagando el campo magnético, y propusieron un modelo de doble pozo para explicarlas, encontrando que la dependencia temporal de ρ y M se corresponde con una distribución de barreras de potencial.

Teniendo en cuenta todos estos trabajos, realizamos mediciones de la resistividad de las muestras de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ cuando se las somete a sucesivos ciclados térmicos, con el fin de observar los

efectos de los mismos sobre las propiedades de transporte, y relajaciones temporales. Dentro de la serie de muestras descrita en el Capítulo III se eligió la muestra I, con tamaño de grano promedio de 450 nm y la muestra III con un tamaño de grano de 950 nm. Con ellas se realizaron numerosas mediciones de resistividad vs. temperatura, entre 300 y 30 K (enfriando y calentando). Las mediciones mostradas anteriormente para toda la serie corresponden al primer ciclado realizado para cada una de ellas.

Ciclados Térmicos

En la figura 5.1 se presentan cinco mediciones consecutivas correspondientes a la muestra I. Los nombres de las mediciones fueron puestos de la siguiente manera: los dos primeros dígitos indican el mes y los dos siguientes el día en que fue realizada la medición. Las cuatro primeras mediciones fueron realizadas en septiembre y octubre de 1999 mientras que la quinta fue realizada en marzo de 2000.

En todas las mediciones está presente la histéresis entre los semiciclos de bajada y subida de temperatura (entre 70 y 200 K). El efecto adicional que puede verse es que luego de cada ciclado la resistividad residual o resistividad de baja temperatura aumenta. Un análisis más fino muestra que el pico que puede verse en el semiciclo de enfriado se corre unos pocos grados hacia temperaturas más bajas en cada ciclado.

Es importante notar que este aumento no puede deberse al envejecimiento de las muestras ya que el intervalo entre las distintas mediciones va desde unas pocas horas a varios meses, manteniéndose la variación en un mismo orden.

Este mismo efecto fue observado recientemente en la manganita $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ para bajos dopajes con Cr [38]. El compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ presenta, al igual que $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ estados CO y AFM, lo cual sugiere que el efecto considerado es relativamente general.

Si tomamos en cuenta el modelo de transporte en un circuito paralelo formado por las fases FMM y AFCO, los resultados obtenidos indicarían que luego de cada ciclado se va perdiendo cierta cantidad de fase FMM.

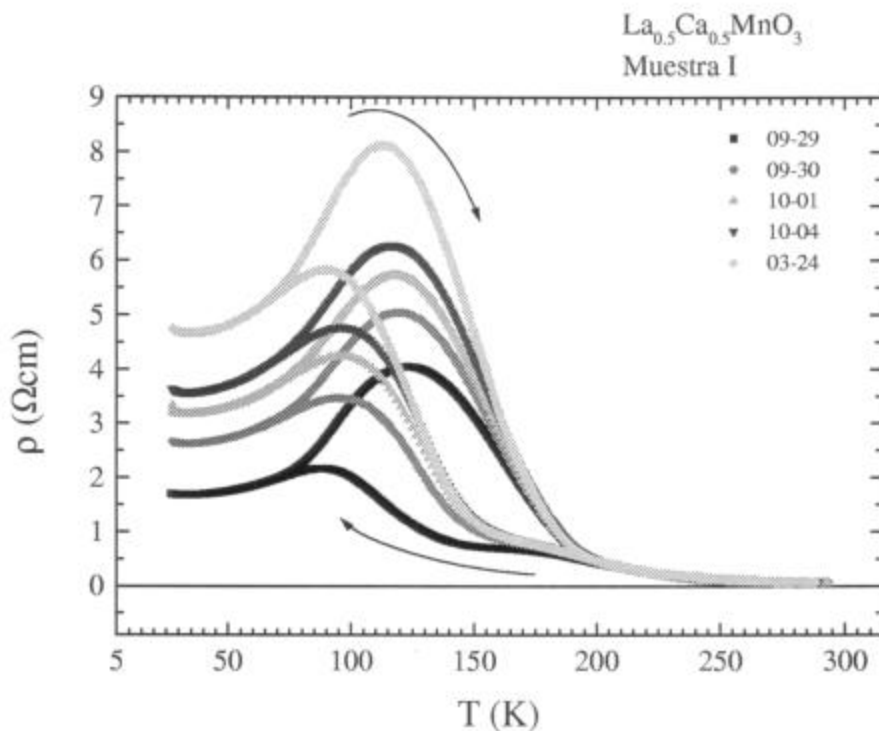


Figura 5.1: Mediciones de ρ vs. T para la muestra I (t.g. ≈ 450 nm). La variación en la resistividad de baja T es ≈ 1 - 2 Ωcm entre ciclo y ciclo. Las primeras cuatro mediciones fueron tomadas en el año 1999, mientras que la última en el 2000, aproximadamente cinco meses después.

Las distintas curvas de resistividad medidas en varios ciclados consecutivos se superponen al ser normalizadas a su valor a baja T ($\rho(T)/\rho(30^\circ\text{K})$) con lo que se obtienen resultados compatibles con el modelo de transporte eléctrico a través de un paralelo formado por las fracciones FMM y AFMO (ver Capítulo III), aunque éstas varíen de un ciclado a otro (figura 5.2).

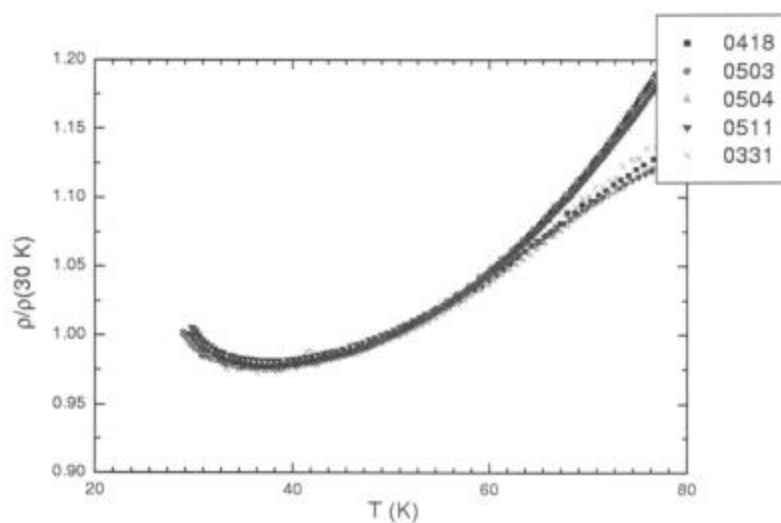


Figura 5.2: $\rho/\rho(30\text{ K})$ vs. T para ciclados consecutivos de la muestra I.

Como ya vimos, luego de cada ciclado, se incrementa el valor de la resistividad residual. Vemos que ésta aumenta de un ciclado a otro en un valor de 1 a 2 Ωcm para la muestra I (figura 5.1).

Si hacemos este mismo experimento para la muestra III (t.g. ≈ 950 nm), el resultado es similar. En la siguiente figura se representa la resistividad en función de la temperatura para ciclados consecutivos de las muestras I y III.

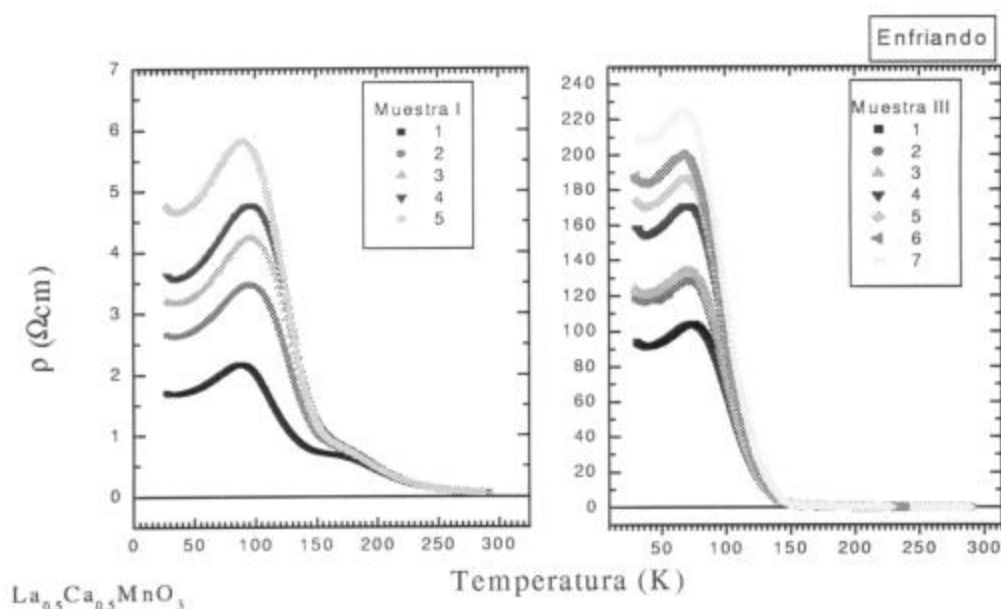


Figura 5.3: Resistividad de las muestras I y III en ciclados consecutivos. Sólo se muestran las curvas correspondientes a la bajada en temperatura

Es notorio que la variación de la resistividad residual luego de cada ciclado depende de la muestra, y que la variación más grande se da en la muestra con menor contenido de fase FMM a baja temperatura (III).

Se puede ver también que el aumento en la resistividad residual dado por los sucesivos ciclados es menor que la diferencia en resistividad residual inicial entre distintas muestras, o sea la dada por la diferencia en el tamaño de grano. Por ejemplo, la diferencia de las resistividades entre las mediciones iniciales de las muestras I y III es de aproximadamente 100 Ωcm , mientras que la variación de ρ residual entre mediciones consecutivas de la muestra I es del orden de 1 Ωcm y entre mediciones de la III es de aproximadamente 10 Ωcm .

Si observamos con más detalle las curvas ρ vs. T , veremos que la separación de las curvas sucesivas hacia mayores resistividades ocurre por debajo de $T \approx 200$ K (figura 5.4).

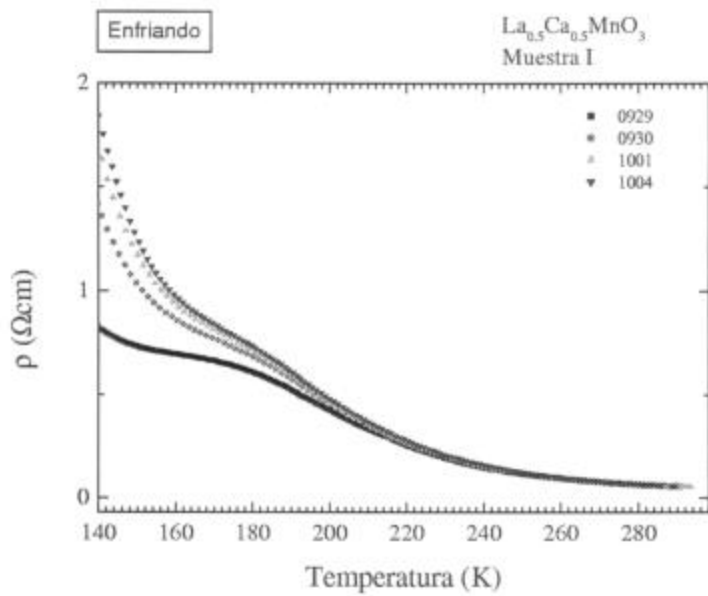


Figura 5.4: Detalle de ρ vs. T enfriando para la muestra I.

Por debajo de esa temperatura la separación de las curvas es mayor a un 2 % en el caso de la muestra I y del orden de un 3 % para la muestra III.

Otra forma de ver esto es graficar ρ_n/ρ_m vs. T, con ρ_m una de las curvas correspondientes a un ciclado y ρ_n correspondiente a los siguientes. De esta forma, cuando el cociente sea distinto de 1 las curvas se habrán separado en el sentido comentado anteriormente. En la siguiente figura se grafica la resistividad normalizada con la tercera curva ρ vs. T de la figura 5.3 para la muestra III.

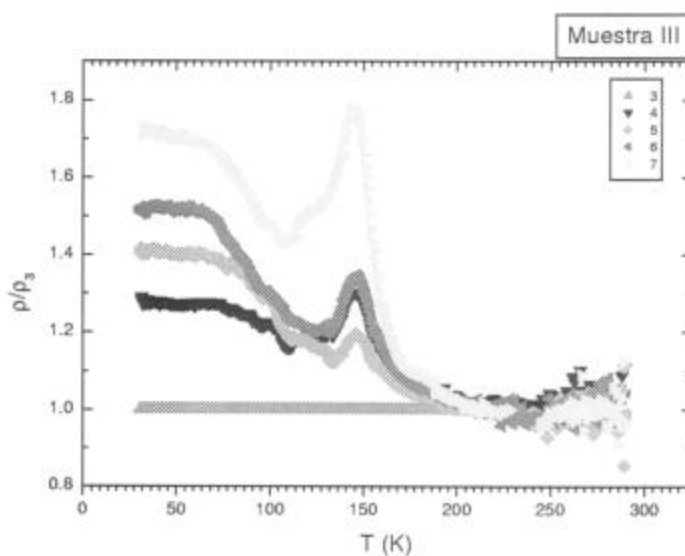


Figura 5.5: Muestra III. ρ_n/ρ_3 vs. T para $n = 3, 4, 5$ y 6 , enfriando.

La diferencia de las curvas está bien marcada de este modo, y para $T > 200$ K se observa una fluctuación alrededor del valor 1. La razón de este ruido proviene de la propagación del error en el cociente de dos números pequeños y similares con alto error relativo.

La separación de las curvas no es uniforme por debajo de 200 K, mostrando un pico en T_{co} y luego un rango en que ρ_n/ρ_3 es independiente de T por debajo de 70 K. Los resultados anteriores sugieren que existe un efecto de memoria de cada ciclado térmico que se manifiesta solamente por debajo de 200 K.

Notemos que, aunque cada medición es distinta a la anterior y hay una "memoria", hay ciertas características que se mantienen en cada uno de los ciclados:

- a) la resistividad es reversible entre 30 y 70 K.
- b) entre 70 y 200 K hay histéresis debida a la transición de primer orden FMM - AFCO.
- c) entre 200 y 300 K las distintas mediciones son reversibles y no muestran ninguna diferencia apreciable unas de otras.

Por lo tanto, si asumimos la coexistencia de dos fases por debajo de T_C , una con conducción de tipo metálica y otra aislante, el efecto de aumento en la resistividad residual puede interpretarse como una pérdida de material FMM de baja temperatura luego de cada ciclado.

Sabiendo que a baja T la resistividad de la fase AFCO es varios órdenes de magnitud mayor que la de la fase FMM y teniendo en cuenta el modelo de transporte en paralelo mostrado en el Capítulo III, a baja T se cumple:

$$\frac{1}{\rho(T)} \approx \frac{y}{\rho_{FM}(T)}, \quad (5.1)$$

siendo "y" la fracción FMM percolativa en la muestra. Esto es válido para cualquiera de las curvas obtenidas, en particular para la primera.

Si n indica cada ciclado:

$$y_n(T) = \frac{\rho_{FM}(T)}{\rho_n(T)} \quad (5.2)$$

Entonces, $y_n(30 K)/y_0(30 K)$ no depende de la resistividad FMM y puede obtenerse de los valores de ρ medidos en cada ciclo a 30 K. En la siguiente figura se muestra el valor de la resistividad a 30 K y el cociente $y(30 K)/y_0(30 K)$ en función del ciclado, para ambas muestras.

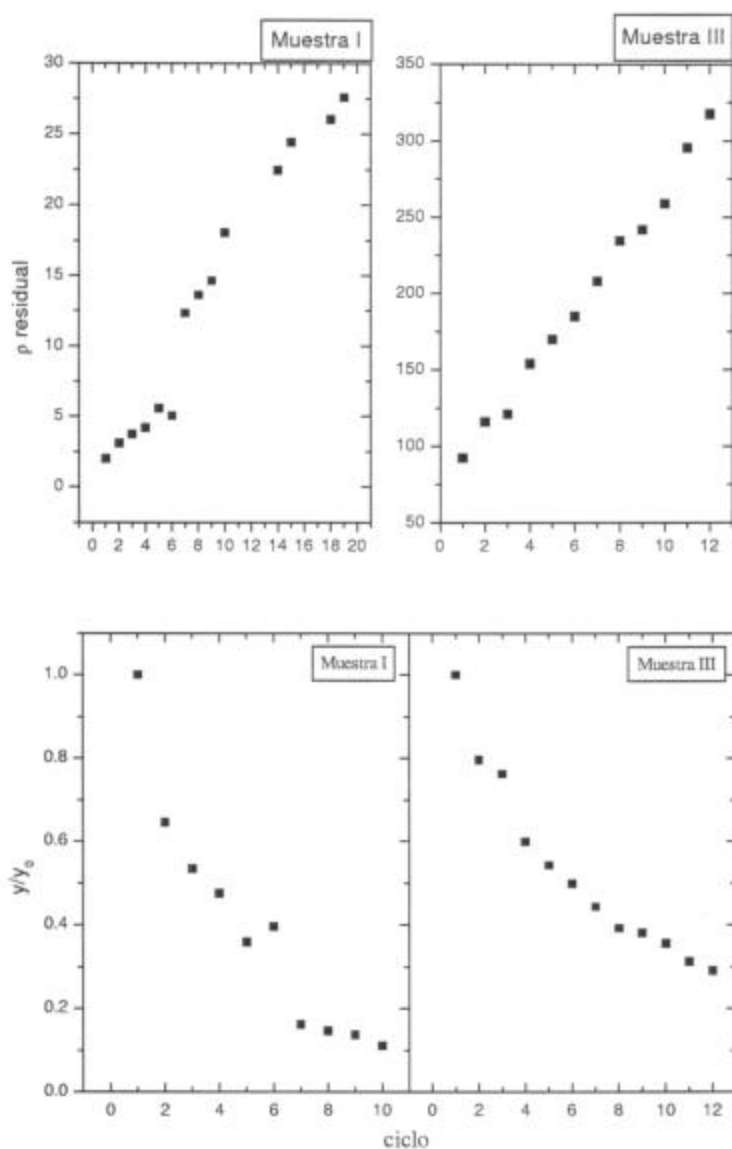


Figura 5.6: resistividad de baja T y cambio en la fracción FMM percolativa "y" de baja temperatura en función del ciclado.

El gráfico muestra que la disminución en "y" es cada vez más lenta conforme esta magnitud se reduce. Esta dependencia indica que la cantidad en que disminuye la fracción FMM percolativa "y" es proporcional a esa misma cantidad en el ciclado anterior.

Tomando los datos de la ref. [21], la fracción FMM percolativa de las muestras I y III antes de realizar los ciclados era $y \approx 0.4$ y 0.05 respectivamente, asumiendo que $y \approx 1$ para la muestra de esa serie con mayor cantidad de fase FMM (muestra A).

Otro parámetro que varía de un ciclado a otro es la temperatura del pico (T_p) que tienen las curvas de ρ vs. T al enfriar. Al ir ciclado la muestra, T_p va disminuyendo como se ve en la siguiente figura.

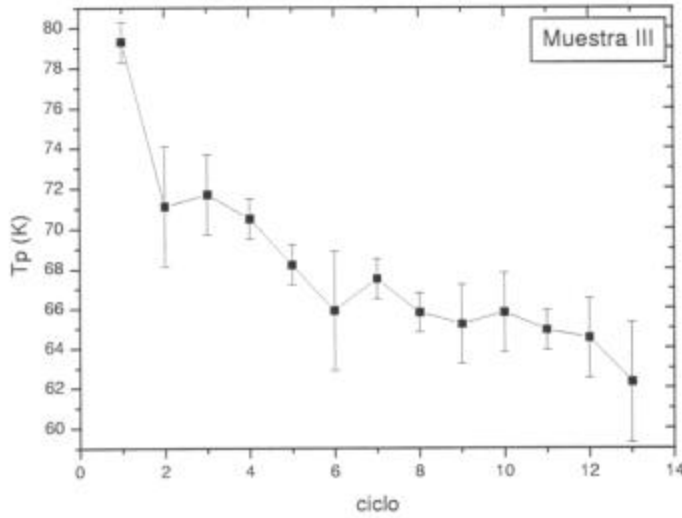


Figura 5.7: Temperatura de pico en función del ciclado térmico para la muestra III.

Utilizando el valor de la resistividad residual y el valor de la resistividad de baja temperatura para una muestra mayoritariamente FMM (ρ_{FM}) uno puede calcular el valor de "y" de baja temperatura para cada ciclado. Si suponemos que "y" no varía entre 30 K y T_p podemos obtener entonces los puntos experimentales de T_p vs. y. Estos puntos pueden usarse para testear el modelo de transporte en paralelo, ya que si proponemos una forma funcional para ρ_{FM} y ρ_{co} podremos obtener una expresión matemática para T_p vs. y, sabiendo que en T_p la derivada de ρ en función de la temperatura es nula.

Proponemos entonces:

$$\rho_{FM} = AT$$

y

$$\rho_{co} = Be^{\frac{c}{T}}$$

Esta elección corresponde a considerar que la fracción FMM percolativa tiene un comportamiento de tipo metálico y que la fracción AFCO se puede modelar como un semiconductor con un gap $E_g \approx$

C. La dependencia tipo metálica se ha sobresimplificado al no incluir el término independiente de temperatura, por lo cual el coeficiente "A" no tiene una interpretación directa.

A partir de la fórmula de transporte en paralelo, se obtiene:

$$T_p = \frac{C}{\ln\left[\left(\frac{1-y}{y}\right)\frac{AC}{B}\right]}$$

Esta función fue utilizada para ajustar los puntos experimentales de T_p vs. y . El resultado se muestra en la siguiente figura.

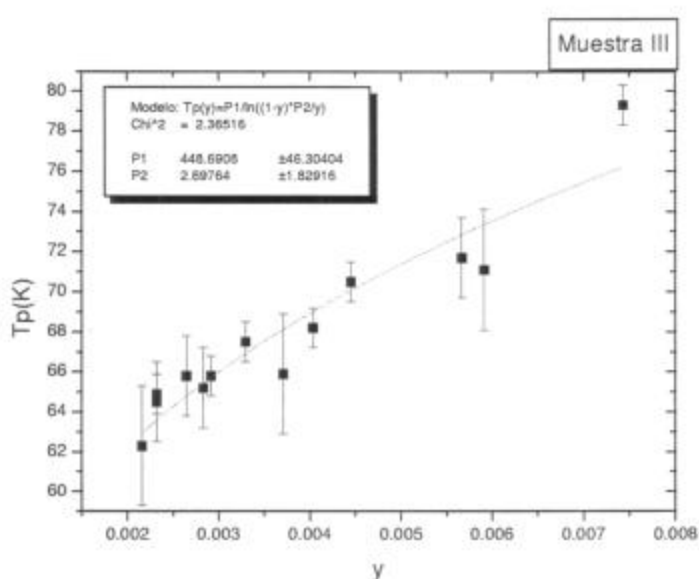


Figura 5.8: Ajuste de los puntos experimentales de T_p vs. y . $P1=C$ y $P2=A*C/B$.

Si bien es un modelo extremadamente sencillo, ajusta cualitativamente bien la situación de este sistema con separación de fases por debajo de T_{co} .

Del ajuste se obtiene un resultado para C comparable con el obtenido al ajustar la resistividad correspondiente a una muestra preferentemente AFCO utilizando la dependencia para ρ_{co} previamente mostrada, con un E_g de 0.045 eV.

A modo de comparación, en un estudio sobre $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ Roy y col. [28] proponen una dependencia en $T^{2.5}$ para la resistividad de la región con comportamiento de tipo metálico y una proporcional a $\exp(C/T^{1/4})$ para la aislante.

Además, la conducción no será en un paralelo de fases homogéneas sino que los portadores tendrán que atravesar zonas mayormente de tipo metálico seguidas de pequeñas zonas aislantes y viceversa, con lo que la resistividad de las primeras está subestimada y la correspondiente a las segundas sobrestimada en el presente modelo.

Mahendiran y col. [38] observaron el mismo comportamiento frente a los ciclados térmicos en el compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, tanto en la resistividad como en la temperatura de pico. En la siguiente figura mostramos la dependencia de ρ vs. T y T_p vs. y calculada a partir de los datos presentados en su trabajo para una muestra con $x = 0.015$ como así también un ajuste similar al hecho en nuestras muestras. Vemos que cualitativamente, el modelo de transporte en paralelo da cuenta del cambio de T_p vs. y .

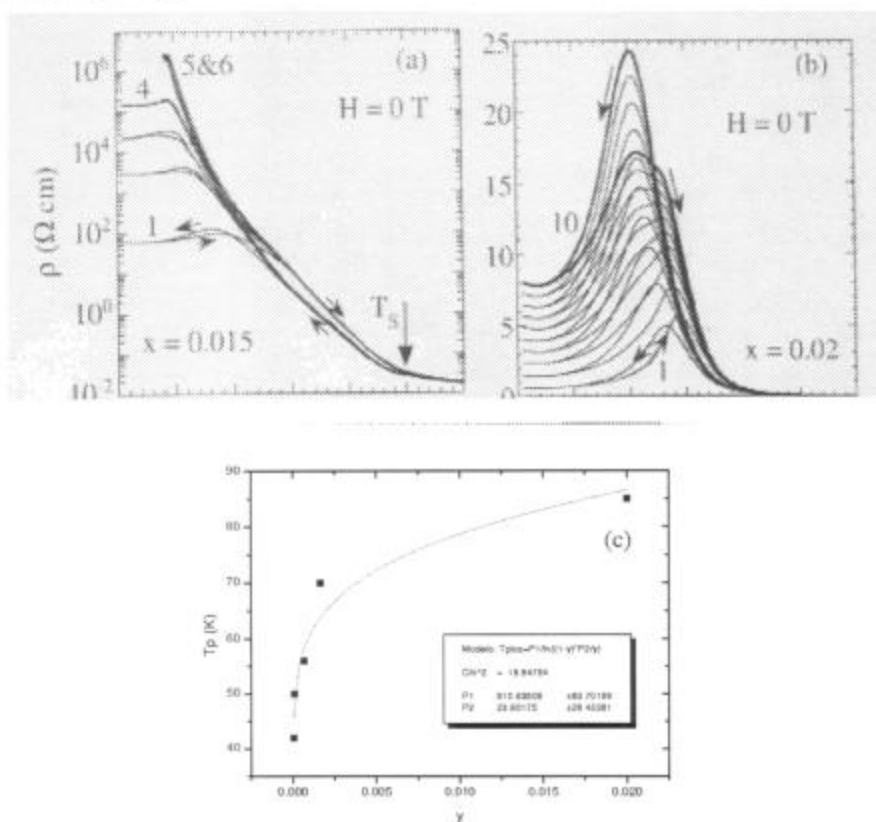


Figura 5.9: ρ vs. T para $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ con (a) $x=0.015$, (b) $x=0.02$ (extraído de la ref. [38]) y (c) T_p vs. y a partir de datos obtenidos de la ref. [38]. El ajuste fue hecho con las mismas aproximaciones que en el caso de la muestra III, con $\rho_{\text{FM}} \approx 1 \Omega\text{cm}$

Los cálculos previos se relacionan con "y", el cual es un parámetro que da cuenta de la cantidad de fase FMM que participa del transporte eléctrico, esto es la fracción FMM que percola en el material.

Si queremos una estimación de la fracción FMM total (f), es necesario un modelo que tome en cuenta un material formado por una mezcla de dos fases con distintas resistividades distribuidas al azar. Experimentalmente esta magnitud estaría relacionada con alguna medición sensible a cambios en volumen como por ejemplo la magnetización o el calor específico.

En el Capítulo anterior hemos visto que la teoría general de medio efectivo (GEM) nos permite estimar la fracción FMM en volumen en el material si se tienen las resistividades intrínsecas de la fase FMM y AFCO.

Mediante ella podemos obtener la resistividad efectiva (ρ_e) de un material formado por una combinación de una fase aislante y otra de tipo metálica (con resistividades ρ_{CO} y ρ_{FM} respectivamente). Si f es la fracción de fase metálica, se obtiene [22]:

$$f \left(\frac{\rho_e^{1/t} - \rho_{FM}^{1/t}}{\rho_e^{1/t} + A_c \rho_{FM}^{1/t}} \right) + (1 - f) \left(\frac{\rho_e^{1/t} - \rho_{CO}^{1/t}}{\rho_e^{1/t} + A_c \rho_{CO}^{1/t}} \right) = 0 \quad (5.3)$$

Donde $A_c = 1/f_c - 1$, siendo f_c la fracción crítica de percolación.

t es un exponente crítico cercano a 2 para un sistema tridimensional.

f_c fue fijado en 0.09 ya que según lo visto en el Capítulo III una muestra con esa cantidad de fase FMM está en el límite entre percolar y no hacerlo.

A partir de la ecuación mostrada se puede calcular la f de baja T para ambas muestras en función del ciclado. El procedimiento es el siguiente: se despeja f de (5.3), se toma el valor de resistividad de la curva ρ vs. T a la temperatura que se desee y luego se toman los valores de ρ_{FM} y ρ_{CO} a esa misma temperatura de curvas correspondientes a una muestra con gran cantidad de fase FMM y otra con preponderancia de fase AFCO. Utilizando estos parámetros calculamos $f(30 K)$ para cada ciclado.

Lo obtenido se grafica en la siguiente figura.

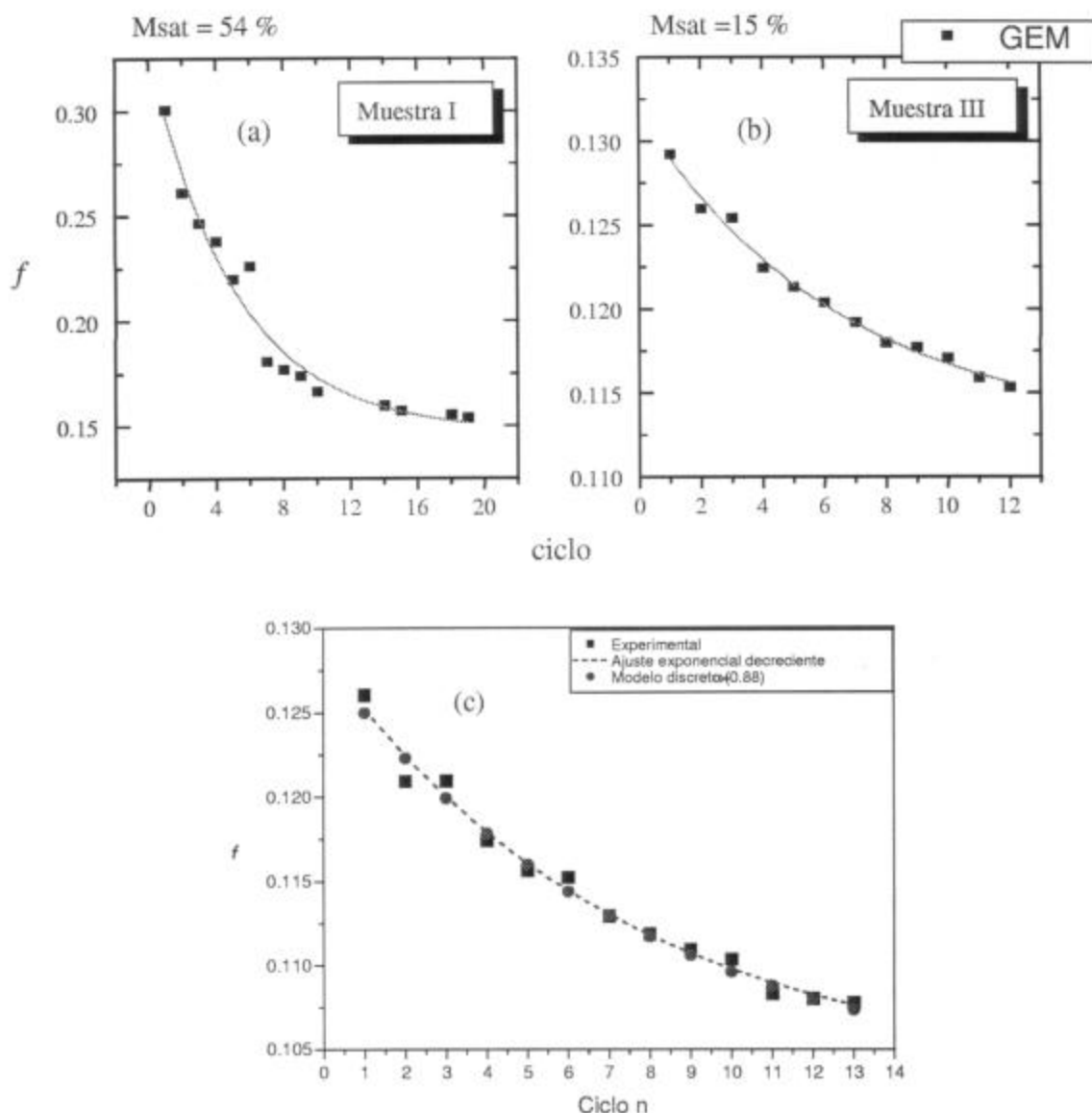


Figura 5.10: (a) y (b) Variación de f para ambas muestras vs. n obtenida mediante la GEM. Las líneas corresponden al ajuste con $f_{\infty} + Ae^{-\lambda n}$. (c) Puntos experimentales, ajuste con $f_{\infty} + Ae^{-\lambda n}$ y cálculo de f a partir de un modelo incremental para la muestra III.

En ambas muestras f se reduce luego de cada ciclado. La muestra I presenta una mayor fracción FMM inicial y un cambio más notorio por ciclado que la muestra III. El valor inicial de f es compatible con el que se obtiene a partir de la magnetización de saturación normalizada con la de una muestra ferromagnética (se indica como M_{sat} en la figura(5.10)). Estos datos fueron obtenidos de la referencia [21].

Los puntos de estas curvas pueden ajustarse satisfactoriamente con una función tipo:

$$f_{\infty} + Ae^{-\lambda n}, \text{ con } n = \text{ciclo}$$

Esto quiere decir que la fracción FMM evoluciona con una ley tipo $df/dn = -\lambda f$; similarmente a "y", la variación en f entre dos ciclados es proporcional a la cantidad de material FMM presente en volumen en el ciclado anterior.

Una dependencia de este tipo explica la diferencia en la "rapidez" con que cambia f en cada muestra.

Los valores de f_{∞} obtenidos para ambas muestras son ~ 0.1 lo que indica que luego de un gran número de ciclados, las dos llegarán a un estado parecido. Recordemos que según lo visto en el Capítulo III, este valor es aproximadamente el límite de percolación para estas muestras.

Vimos hasta aquí que los ciclados térmicos entre 300 y 30 K producen un aumento en la fase aislante (CO) a expensas de la fase de tipo metálica. Esto fue estudiado estimando la variación de la fase FMM percolativa "y" y la fase FMM total f .

La muestra I fue sometida a aproximadamente 20 ciclados, algunos de los cuales incluyeron procesos de relajación isotérmicos. El cambio total en $\rho(30\text{ K})$ para ella fue de aproximadamente 30 Ωcm y la misma presentó comportamiento de tipo metálico a baja temperatura hasta el último ciclado realizado.

La muestra III, aunque tuvo una variación de alrededor de 1000 Ωcm en $\rho(30\text{ K})$ en 30 ciclados, también mostró comportamiento metálico hasta el último ciclado realizado.

Mahendiran y col. [38] vieron en $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.985}\text{Cr}_{0.015}\text{O}_3$ que luego de 5 ciclados se pierde el comportamiento conductor (figura 5.9 (a)); en nuestras muestras de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ vemos sin embargo que la fase FMM sigue percolando hasta el final de los experimentos realizados. Estos resultados no se contraponen, ya que mientras que la mayor variación de la resistividad de baja T por ciclado en el presente trabajo es de alrededor de 10 Ωcm , en el trabajo citado la misma es de uno o dos órdenes de magnitud mayor. De hecho en la figura 5.9 b se han presentado mediciones en otro compuesto de esa serie en las que no se perdió el comportamiento metálico en 10 ciclados y son las que corresponden a las variaciones más pequeñas en la resistividad de baja temperatura.

Nuestros resultados son compatibles con el hecho de que la fracción FMM, luego de alrededor de 25 ciclados, no alcanzó el límite de percolación como se ve en la figura 5.10. Los mismos sugieren que los ciclados térmicos introducen cambios irreversibles en el material que se mantienen aún luego de llevar la muestra a temperatura ambiente.

Una interpretación cualitativa de los resultados puede hacerse siguiendo el esquema propuesto por Mahendiran y col. [38] en términos de la coexistencia de fases FMM y AFCO. En este esquema es posible que entre las zonas que exhiben distorsiones (CO) y las no distorsionadas (FM) se genere una interfase en la que se acumulan tensiones. Esta interfase aparece por debajo de 200 K al enfriar, que es cuando se observa el crecimiento de una fase aislante dentro de la matriz FMM [16]. Esta interfase podría crecer hasta un cierto punto en cada ciclado y dejar una distorsión permanente que inhibe el orden FM en esa zona en el ciclado siguiente. Estas zonas deberían estar localizadas alrededor de defectos que funcionarían como centros de anclaje para la interfase FMM - AFCO y mantendrían memoria de la historia térmica aún luego de que las muestras sean llevadas al estado paramagnético. Si suponemos que la variación de la fase FMM entre ciclo y ciclo depende de marcas o defectos que se generan en el material en cada ciclado, es de suponer que los defectos que afecten a la fase FMM en un ciclo sean únicamente los generados en el ciclo anterior. De este modo la reducción de fase FMM ocurre progresivamente mientras que la fase AFCO va dejando marcas a su alrededor al extender su volumen. Construiremos un modelo incremental que dé cuenta de la variación de la fase FMM.

La variación de la cantidad de fase FMM en el ciclo n ($\Delta f(n)$) estará entonces relacionada con los defectos que se generaron en la parte del material que cambió su estado (de FMM a CO) en el ciclo $n-1$ ($\Delta f(n-1)$). La constante de proporcionalidad entre ambas cantidades estará relacionada con el número de defectos que se generan por unidad de volumen y con un volumen efectivo que pueda atribuirse a cada uno. Escribiremos entonces:

$$\Delta f(n) = \alpha \Delta f(n-1)$$

Lo cual expresa una relación de recurrencia para los $f(n)$ en términos de los $f(n-1)$ y $f(n-2)$, que puede resolverse numéricamente conociendo los valores de f en los dos primeros ciclos y el valor de α , o analíticamente, pasando de la descripción discreta a una continua:

$$\frac{df}{dn}(n) = \alpha \left[\frac{df}{dn}(n) - \frac{d^2 f}{dn^2}(n) \Delta n \right]$$

Definiendo $g \equiv \frac{df}{dn}$ y agrupando los términos llegamos a:

$$\frac{dg}{dn} = -\frac{1-\alpha}{\alpha} g$$

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

En la figura (5.10) se muestra un cálculo de $f(n)$ para la muestra III utilizando el modelo incremental. Vemos que el mismo ajusta satisfactoriamente los puntos experimentales.

Entonces nuestros resultados son compatibles con la idea presentada, según la cual el cambio en la fase FMM en un ciclo está fuertemente relacionado con el cambio que hubo en el ciclo anterior a través de la cantidad de defectos generados en este último.

Ciclados térmicos en presencia de campo magnético y presión hidrostática.

También estudiamos el efecto que tiene la aplicación de un campo magnético en el crecimiento de la resistividad residual luego de cada ciclado. En la siguiente figura se muestran dos ciclados consecutivos realizados en modo FC con un campo de 0.6 Tesla.

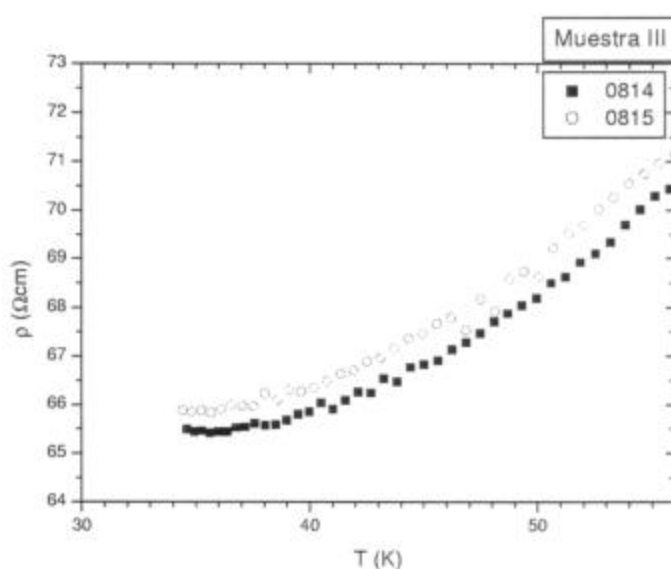


Figura 5.11: Detalle de la resistividad de baja temperatura en ciclados consecutivos con $H \approx 0.6$ T para la muestra III. Notemos que la variación es de aproximadamente $0.5 \Omega\text{cm}$.

Sabemos que la aplicación de un campo magnético reduce la resistencia de la muestra, esto fue analizado en el Capítulo anterior en términos de un aumento de la fase metálica (FMM) inducido por el campo. Vemos además que mientras que para las curvas sin campo aplicado la variación en la ρ de baja T para la muestra III era de alrededor de $10 \Omega\text{cm}$, al aplicar un campo moderado esta diferencia se reduce a aproximadamente $0.5 \Omega\text{cm}$. Esto, junto con lo visto en la magnetoresistencia, es otra evidencia de que el campo magnético aplicado en modo FC favorece en cierto grado el comportamiento de tipo FMM en la transición, inhibiendo entonces la formación de regiones CO en el ciclado.

Una manera de recocer los defectos generados por efecto de los ciclados térmicos o de relajar las tensiones introducidas por ellos con el objeto de “retroceder” en la historia térmica de las muestras, es realizar tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 300 K. Dado que estos procesos podrían alterar el compuesto en estudio en forma no debidamente controlada, como ser intercambiando oxígeno con el medio ambiente, se exploró un método alternativo para influir en la estructura como es la aplicación de presión hidrostática. En las manganitas, la aplicación de una presión hidrostática tiende a disminuir las distorsiones en la unión Mn - O - Mn, con lo cual puede borrar parcialmente los defectos introducidos por los ciclados. Las mediciones de resistividad bajo presión como función de la temperatura se realizaron sobre una muestra adicional, identificada como muestra B en la sección experimental. Estas mediciones fueron realizadas utilizando una celda hidrostática en el Laboratorio de Bajas Temperaturas (FCEN, UBA) con el apoyo del Dr. C.Acha. Los resultados se muestran en la figura 5.12.

En primer término realizamos ciclados a presión ambiente para conocer la respuesta de esa muestra frente a los mismos. El efecto observado fue compatible con el esperado: un aumento de la resistividad residual en función del ciclado. Luego realizamos mediciones bajo una presión de 9.4 kbar. Observamos que la misma provoca una disminución de la resistividad por debajo de 200 K, en concordancia con la idea de que la presión reduce las distorsiones del octaedro MnO_3 . El posterior ciclado de la muestra bajo esa presión mostró un aumento de la resistividad residual, aunque menor al observado a presión atmosférica, es decir que la aplicación de presión no suprime el efecto, sólo cambia su magnitud. Después de estos procesos se volvió a medir la muestra a presión ambiente, obteniéndose una resistividad residual menor que la obtenida en el último ciclo antes de aplicar presión, es decir, la muestra vuelve su historia unos ciclos atrás respecto del último ciclado a presión ambiente. Estos resultados indican que los defectos generados por el ciclado térmico pueden borrarse parcialmente mediante la aplicación de presión, confirmando de algún modo el carácter microestructural de los mismos. Estos resultados son preliminares y necesitan de mayor estudio y elaboración para completar la imagen.

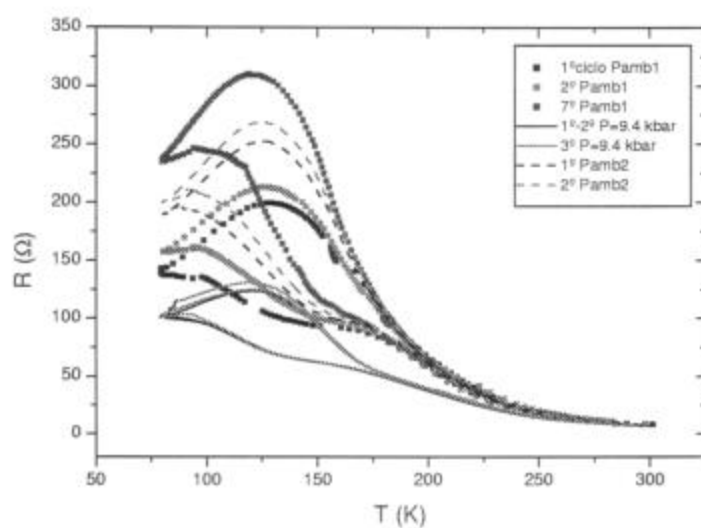


Figura 5.12: Resistencia vs. temperatura para la muestra identificada como B en la sección experimental. Se realizaron 7 ciclados a presión ambiente (Pamb1), 3 con una presión de 9.4 kbar y 2 con presión ambiente (Pamb2), en ese orden.

Relajaciones temporales

Vimos que las propiedades de transporte del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ presentan dos tipos de comportamiento irreversible:

- a) Una histéresis térmica en cada ciclo dado por la transición de primer orden FMM - AFM.
- b) Un efecto de memoria con la historia térmica que produce un aumento en la resistividad por debajo de 200 K.

La irreversibilidad de este tipo de fenómenos puede estar relacionada con la existencia de fases metaestables en el material.

En esta sección estudiaremos la relajación temporal de esos estados metaestables, para esto realizamos mediciones de la resistividad a temperatura constante en función del tiempo.

En la figura 5.13 se presenta un ejemplo de estas mediciones en la muestra I en el hem ciclo de bajada. Los tramos verticales corresponden a los casos en los que se mantuvo la temperatura constante y se midió la resistividad en función del tiempo.

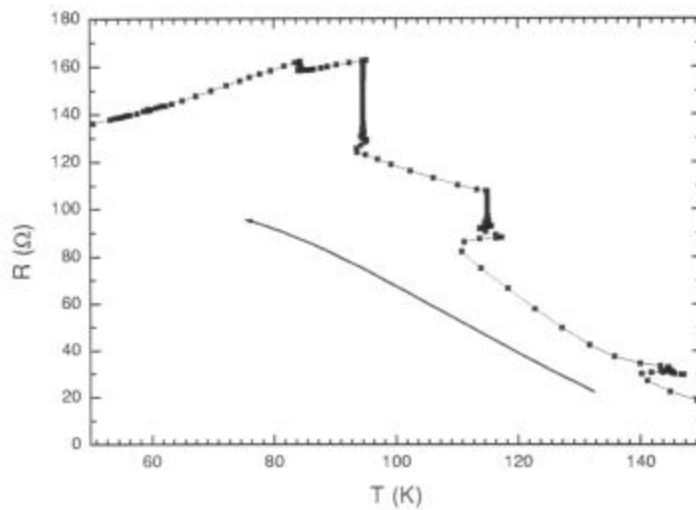


Figura 5.13: Resistencia de la muestra I en función de T enfriando. En el gráfico se ven 4 relajaciones a distintas temperaturas.

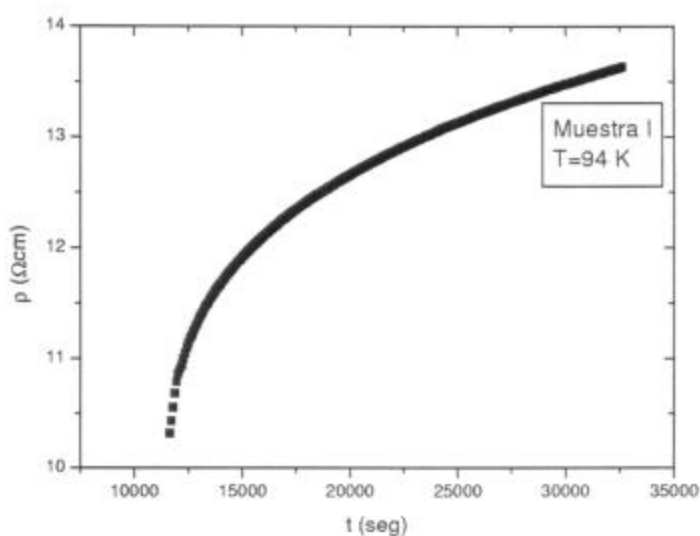


Figura 5.14: ρ vs. tiempo a 94 K correspondiente a un ciclo de enfriado.

En la figura 5.14 se muestra una curva de resistividad vs. tiempo para una temperatura de 94 K. Como hecho destacable, el crecimiento observado en la resistividad no presenta un comportamiento asintótico.

Es evidente que el aumento de resistividad observado en función del tiempo para temperaturas por debajo de T_{co} está relacionado con la pérdida de parte de la fracción FMM que permanece en la muestra por debajo de esa temperatura de transición.

La curva ρ vs. tiempo, la fracción FMM (f) y la fracción FMM que percola en el material "y" en función del tiempo pueden ser ajustadas con funciones logarítmicas de tipo $A + B (\log(t - t_0))^\beta$. Esto indica que el crecimiento de la resistividad (o la pérdida de fase FMM) es cada vez más lento, aunque el proceso no presenta indicios de detenerse, al menos para los intervalos de tiempo estudiados (algunas horas).

En la figura 5.15 se muestran la evolución de la resistencia normalizada en función del tiempo para tiempos del orden de 3 horas a distintas temperaturas, correspondientes a dos ciclados consecutivos realizados sobre la muestra I.

Para cuantificar estas variaciones, calculamos el parámetro $S = \frac{\Delta(\rho / \rho_0)}{\Delta \log(t - t_0)}$ para $(t - t_0) > 10^3$ seg.

Este parámetro sería constante si la relajación siguiera una dependencia estrictamente logarítmica con el tiempo. Si bien no es el caso, para tiempos largos se puede hacer esa aproximación, obteniendo un parámetro S que nos da una medida aproximada de la magnitud de la relajación. Los

resultados obtenidos se muestran en la Fig. 5.16. La forma en que se realizaron estos gráficos fue la siguiente: se tomaron curvas de resistividad vs. $\log(\text{tiempo})$ (ver figura 5.15) y se calculó la pendiente del último tramo, ese es el valor de S graficado en la figura 5.16.

Debe notarse que el valor de S obtenido depende en gran medida del origen de tiempo que se utilice, el criterio utilizado fue esperar hasta que el regulador de temperatura llegara a un valor fijo según nuestra precisión y colocar ahí el origen del tiempo " t_0 ".

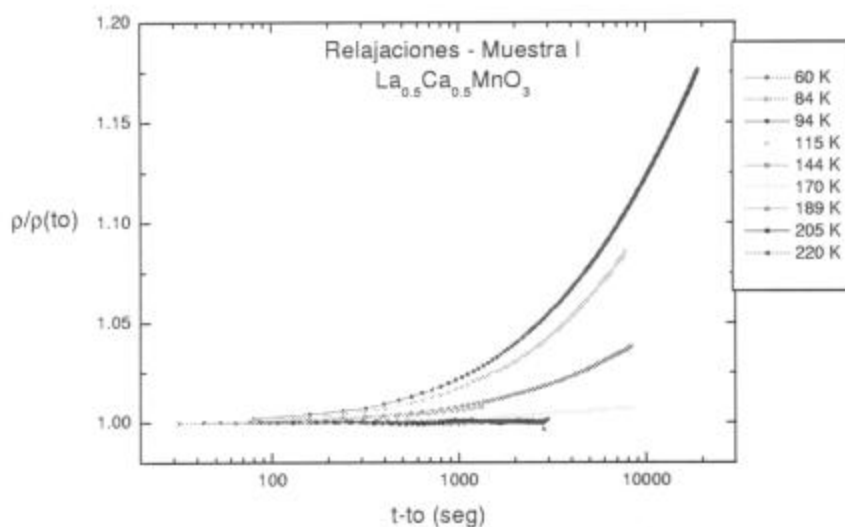


Figura 5.15: Variación de la resistividad con el tiempo para la muestra I

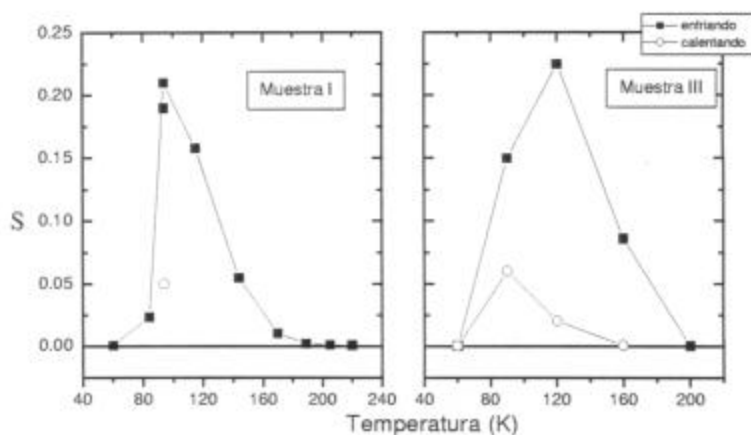


Figura 5.16: S vs. T para ambas muestras.

En el gráfico puede verse que las relajaciones son más importantes cuando son hechas en el hemicycle de bajada en temperatura que en el de subida. Es notable que las relajaciones originan siempre un aumento en la resistividad. Esto indica que el origen de las mismas no es el sobrecalentamiento o sobreenfriamiento de la muestra que dejaría fases metaestables, ya que en ese caso la resistividad debería disminuir en el ciclo de calentamiento, debido a que la fase metaestable dependería del "sentido" (calentando o enfriando) en que se realizó el experimento. Todo indica, en cambio, que la metaestabilidad es inherente al estado de separación de fases, y que alguna parte de la fase FMM que queda atrapada por debajo de T_{co} tiene, en alguna medida, esa característica en algún rango de temperaturas entre 70K y T_{co} . El hecho que por debajo de 70 K no se observen más relajaciones, y que la curva de resistividad sea reversible por debajo de esa temperatura indica que en esa zona el estado de separación de fases se vuelve estable, quedando congeladas las poblaciones de cada fase. Al llevar la temperatura por encima de 70 K en el hemicycle de calentamiento, la fase FMM remanente vuelve a adquirir el carácter de metaestable, reiniciándose el proceso de relajaciones temporales.

En la siguiente figura mostramos dependencia de la fase FMM percolativa "y" con el tiempo.

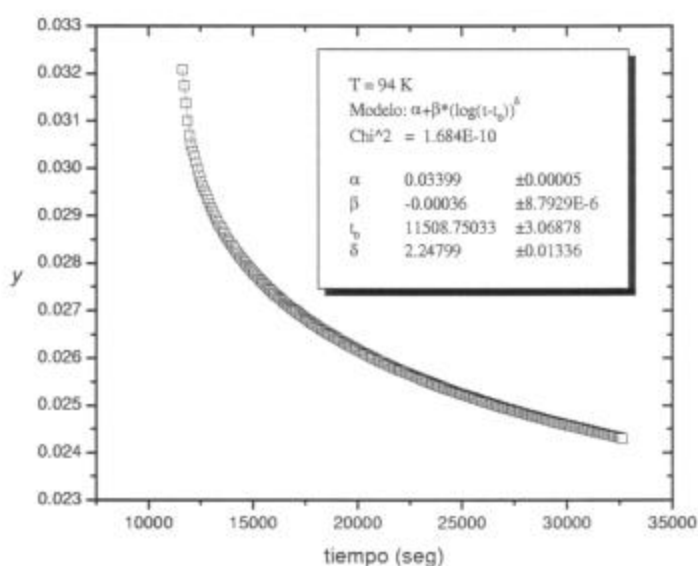


Figura 5.17: Fracción FMM percolativa en función del tiempo para la Muestra I a 94 K. Se ajusta con un modelo logarítmico. Los parámetros del ajuste se presentan en el gráfico.

La dependencia temporal de "y" puede ser ajustada satisfactoriamente con una función:

$$y = \alpha + \beta (\log(t - t_0))^\delta$$

Los valores de β y δ correspondientes al ajuste están desplegados dentro de la figura. Una medición posterior realizada a la misma temperatura permitió comprobar que los mismos son bastante reproducibles, obteniéndose:

$$\beta = -0.00047$$

$$\delta = 2.02,$$

ambos con un error menor al 1 %. Estos son los únicos parámetros importantes del ajuste, ya que α depende de la fracción FMM inicial y t_0 de la escala temporal.

En la siguiente figura mostramos la dependencia temporal de "y" con un campo aplicado de 0.6 T cuando la experiencia se realiza enfriando con campo aplicado (modo FC).

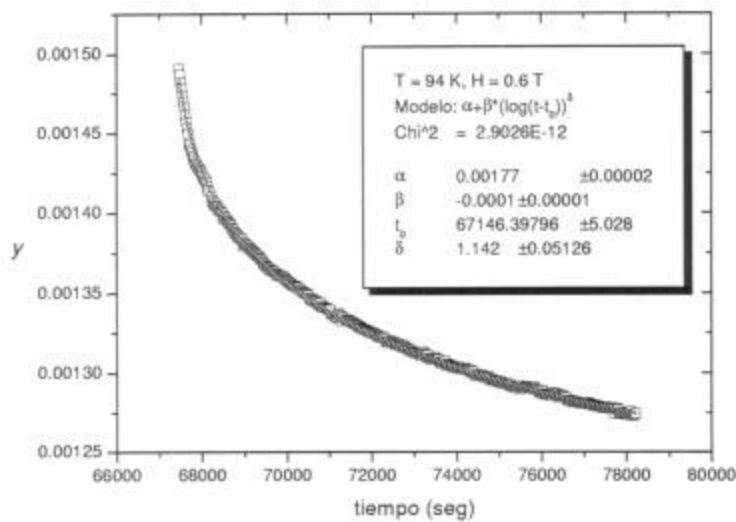


Figura 5.18: Fracción FMM percolativa en función del tiempo para la Muestra I a 94 K con un campo de 0.6 T. Se ajusta con el modelo logarítmico propuesto anteriormente. Los parámetros del ajuste se presentan en el gráfico.

En este último caso, vemos que los parámetros β y δ disminuyen levemente aunque siguen siendo del mismo orden de magnitud que los relacionados a las relajaciones sin campo aplicado.

Análisis

Ciclados térmicos

La variación en la resistividad residual en función del ciclado térmico de las muestras nos indica que por debajo de T_{co} , la cantidad de fase FMM disminuye entre ciclo y ciclo como lo indica la figura 5.10. La separación de las curvas de resistividad en ciclados sucesivos se da aproximadamente en 200 K, temperatura cercana a la cual Huang y col. [16] encontraron evidencias directas de la aparición de un estado de separación de fases estructural entre una fase FMM y una fase aislante.

El efecto de memoria reportado aquí fue también observado en otros compuestos de características similares. [37][38] Mahendiran y col. observaron la inestabilidad de la conducción tipo metálica a baja temperatura frente a los ciclados térmicos, en compuestos tipo $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Cr_xO_3$. [38] Los autores sugieren que el origen posible de esta irreversibilidad es un incremento en la deformación en la interfase FMM - CO.

Los resultados aquí presentados correspondientes a los ciclados térmicos son consistentes con esa fenomenología, e indican que la transición de primer orden que ocurre en T_{co} puede dejar "marcas" en el material a nivel microestructural, que afectan el comportamiento posterior del mismo. En la interfase entre las zonas FMM y AFCO se estarían generando tensiones que dan origen a defectos que permanecerían atrapados luego de cada ciclado. Estos defectos podrían actuar como centros de anclaje para la fase AFCO, inhibiendo la formación de parte de la fase FMM por debajo de T_C en los ciclados subsecuentes.

Conclusiones similares obtuvieron otros autores [37] que observaron en $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ una contracción de volumen de la celda unidad que resulta irreversible luego de ciclar térmicamente a la muestra entre 300 y 20 K, hecho que estaría directamente relacionado con un aumento de la fase AFCO de un ciclado a otro.

Creemos que este último efecto es una medición directa de la irreversibilidad observada en el presente trabajo, ya que la celda correspondiente a la fase AFCO es menor a la celda FMM. Por lo tanto, esta reducción del volumen observada a temperatura ambiente indicaría un aumento de la fase AFCO luego de cada ciclado que permanece aún en el estado paramagnético.

De lo expuesto hasta este momento surge como hecho relevante la posibilidad de modificar la cantidad de las fases coexistentes (y por lo tanto sus propiedades magnéticas y de transporte) en el sistemas con separación de fases $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ por dos medios distintos. Uno, de carácter quasi-irreversible, consiste en introducir pequeñas modificaciones estructurales a través del ciclado térmico de la muestra. El otro, de alguna forma reversible, es aplicando campos magnéticos en ciclos de enfriamiento con campo aplicado. Observando la figura 5.5, donde se muestra el cociente ρ_n/ρ_3 para distintos ciclados comparado con el correspondiente a $\rho(H)/\rho(0.75\text{T})$ para distintos campos magnéticos H vemos que ambos gráficos presentan características extremadamente similares (figura 5.19). Por encima de 200 K todas las curvas tienden a 1, tanto las correspondientes a los distintos ciclados como a distintos campos magnéticos. Asimismo, todas muestran un pico en T_{co} y son esencialmente independientes de la temperatura por debajo de 70 K. Estas similitudes sugieren que ambos efectos tienen el mismo origen común. En ese sentido, aumentar el campo magnético parece ser equivalente a volver atrás en la historia térmica de la muestra. Esto refuerza la imagen de la disminución de fase FMM con los ciclados.

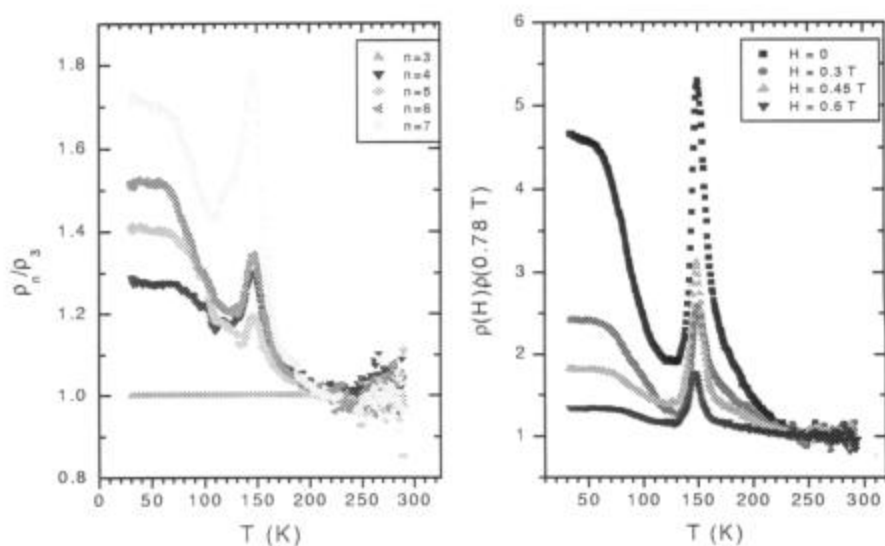


Figura 5.19: (a) ρ_n/ρ_3 vs. T para la muestra III en distintos ciclados, enfriando. (b) $\rho(H)/\rho(0.75 \text{ T})$ vs. T para la muestra III, con $H = 0, 0.3, 0.45$ y 0.6 T , enfriando

Relajaciones temporales

Vimos que el aumento en el valor de la resistividad como función del tiempo se produce en ambos lazos del ciclo de histéresis. Esto nos indica que las relajaciones no están originadas en efectos de sobrecalentamiento o sobreenfriamiento, ya que en ese caso la resistividad debería disminuir en las relajaciones realizadas durante en calentamiento.

El hecho que la fase FMM siempre disminuya indica que esta fase tiene en gran parte un carácter metaestable en el rango de temperaturas entre 70 K y 150 K. Además vimos que las relajaciones en las bajadas son bastante más importantes que en la subida, lo cual se explica porque todas ellas fueron realizadas en el mismo ciclado térmico y entonces las relajaciones en el ciclo de subida en temperatura corresponden a la pérdida de la fase FMM metaestable remanente luego de las relajaciones previas.

Las relajaciones entre 70 K y 200 K sugieren un proceso de decaimiento a través de una barrera de potencial como el ilustrado en la figura 5.20.

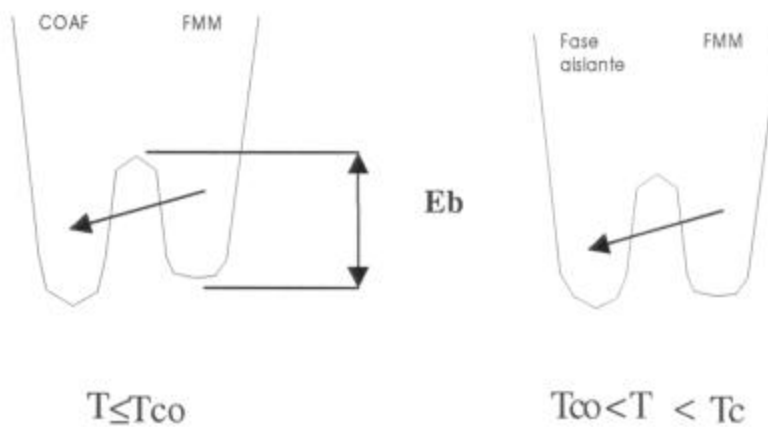


Figura 5.20: Esquema de energía libre para los distintos estados en función de T.

En el caso de un proceso de relajación a través de una única barrera, el mismo estaría determinado por una ley tipo Arrhenius, y la dependencia temporal de, por ejemplo, la fracción de fase FMM mostraría un decaimiento exponencial con el tiempo. Sin embargo, la dependencia logarítmica observada en las relajaciones estudiadas nos remiten al comportamiento de ciertas magnitudes físicas (como la susceptibilidad alterna) en vidrios de espín. [41] En estos sistemas la relajación lenta se explica por la característica inherente de la energía libre de los mismos. Un vidrio de espín está siempre fuera del equilibrio, y la evolución entre estados se realiza en distintas escalas espaciales a través de barreras que van cambiando a medida que el sistema evoluciona, dando lugar

a una relajación lenta de las magnitudes físicas. Una situación similar se da en lo que se llama ferromagnetos desordenados, en los cuales el efecto principal en las relajaciones se debe al anclaje de las paredes de dominios por las impurezas. [41] En estos sistemas la energía de la barrera se suele modelar en función de alguna longitud característica l de la pared de dominio que se mueve con una función tipo $E_b = \Gamma(T) l^\theta$, donde θ es un exponente característico y Γ indica la escala de energía. Esta dinámica da como resultado un crecimiento logarítmico del tamaño de los dominios dado por la expresión

$$l(t) \propto \left[\frac{T}{\Gamma(T)} \log\left(\frac{t}{cte}\right) \right]^{\frac{1}{\theta}}$$

En nuestro caso podemos considerar el modelo simplificado en el cual la fase FMM se aglutina principalmente en el borde del grano cerámico (para garantizar la percolación de la misma aún con poca cantidad de material FMM en la muestra) tal como se describe en la Referencia [21]. En ese modelo (Fig. 5.21) la fracción percolativa "y" puede expresarse aproximadamente como $y \approx 1 - l/\phi$, donde l es una longitud característica de la fase AFCO y ϕ es el tamaño del grano cerámico. El paso de la fase FMM a la AFCO se hace a través del crecimiento de l con el tiempo. Esta dinámica es gradual en el sentido que no puede haber cambios en el sistema en la escala l_2 si antes no se produjo la relajación en la escala l_1 , con $l_1 < l_2$. Este tipo de procesos se denomina "dinámica jerárquica restringida" [42] y da cuenta, cualitativamente, de las dependencias logarítmicas en las relajaciones temporales.

A partir de los ingredientes descritos, obtenemos la dependencia de la fracción de fase FMM percolativa con el tiempo de relajación compatible con los datos experimentales:

$$y = \alpha - \beta (\log(t - t_0))^\delta,$$

con $\beta = T/\Gamma(T)$ y $\delta = 1/\theta$, siendo α una condición inicial y t_0 dependiente de la escala temporal.

Este es un modelo cualitativo y se requiere un estudio más profundo para llegar a una formalización del resultado.

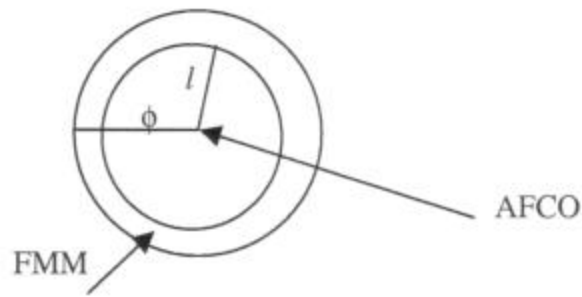


Figura 5.21: esquema simplificado de la coexistencia de fases en un grano cerámico.

Las relajaciones temporales en la resistencia y magnetización fueron observadas por otros autores [40] [31], en casos en los cuales el campo magnético es abruptamente cambiado. En ambos trabajos se interpreta a las relajaciones como la competencia entre dos estados fundamentales, FMM y AFCO, teniendo en cuenta que al aumentar el campo magnético la relajación tiende más al estado FMM que al disminuirlo.

V. Smolyaninova y col. ven también estas relajaciones [29] encendiendo y apagando el campo magnético; para explicarlas, proponen un modelo de doble pozo similar a los de las referencias anteriores pero encuentran que la dependencia temporal de ρ y M se corresponde con una distribución de barreras más que una única barrera de altura U en donde las relajaciones serían tipo $\exp(-U/kT)$.

Esta imagen es similar a la propuesta en el presente trabajo, en la que los pozos cambian a nivel local, es decir que hay jerarquías en donde las barreras de potencial van cambiando según las características del material y esto conduce a una dinámica cada vez más lenta.

Cabe comentar que las relajaciones que los autores observan en la ref. [29] en magnetización no son tan notorias como las correspondientes a resistividad. Esto es esperable ya que en el transporte eléctrico cuenta la fracción FMM que percola y durante la relajación puede ocurrir que se vayan perdiendo o ganando caminos percolativos, lo que produce cambios más notorios.

Para terminar, vamos a analizar el comportamiento del sistema frente a la combinación de los dos procesos descritos en este capítulo: ciclados térmicos y relajaciones temporales. En la figura 5.22 se muestran los resultados de la resistividad de una muestra en tres ciclados consecutivos, habiendo realizado relajaciones en el ciclo intermedio. Lógicamente, la curva que incluye las relajaciones presenta una resistividad residual a baja temperatura mayor a la que le correspondería de haber realizado un ciclo convencional, es decir, la fracción de fase FMM disminuye, por efecto de las

relajaciones, más de lo que debería hacerlo en dos ciclos consecutivos. Sin embargo, el siguiente ciclo muestra una resistividad residual menor que la que se alcanzó en el ciclo con relajaciones. Este hecho, que parece contradecir de alguna manera la interpretación dada en la sección de ciclados (el cambio en la cantidad de fase FMM en el ciclo n está relacionado con el cambio producido en el ciclo $n-1$), nos permite obtener una imagen más acabada del tema. De la figura 5.22 es evidente que en el tercer ciclo la respuesta del sistema es consistente con la existencia de (exactamente) un ciclo intermedio desde el primero. Esto significa que las “marcas” que quedan en el material, responsables de la memoria frente a ciclados, se producen principalmente en las zonas que transforman de FMM a AFCO al pasar la transición de primer orden en T_{co} . A esa temperatura la transición de fase que se produce involucra la mayor parte del volumen del material y se realiza en forma desordenada, lo cual es consistente con que se generen las tensiones y defectos que dan origen al efecto de memoria. En cambio, cuando se deja relajar al sistema, el pasaje de material de FMM a AFCO se hace muy lentamente y en forma más ordenada, no produciéndose generación de defectos en esa parte del material, y por lo tanto no guardando memoria de eso.

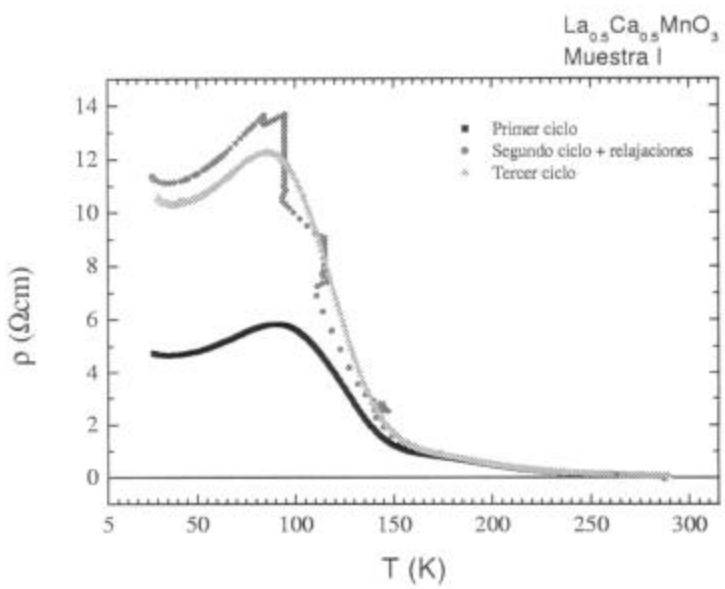


Figura 5.22: ρ vs. T al enfriar la muestra I en ciclados consecutivos. En el ciclado intermedio hubo relajaciones temporales, sin embargo la variación de resistividad residual entre el primer y tercer ciclo sólo guarda memoria del ciclo intermedio como si no hubiera habido relajaciones.

Resumen

Los resultados obtenidos son compatibles con la coexistencia de fases FMM y aislante por debajo de T_C y FMM y AFCO por debajo de T_{co} . Las mediciones de resistividad en función de la temperatura indican que la cantidad de fase FMM por debajo de T_C tiende a disminuir en cada ciclado. Se sugiere que la cantidad de las distintas fases coexistentes en las manganitas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ está influenciada por los cambios estructurales que se producen en la transición de fase FMM-AFCO durante el ciclado.

La similitud entre los efectos dados por los ciclados térmicos y la aplicación de un campo magnético puesta de manifiesto en la figura 5.19, sugiere que ambos fenómenos están fuertemente relacionados, y pueden ser interpretados con una imagen unificada. El progresivo ciclado de las muestras produce un efecto comparable a aplicar un campo en modo FC en un ciclado.

Los efectos de relajación temporal indican además que al menos una fracción de la fase FMM remanente por debajo de T_{co} tiene carácter metaestable. La evolución temporal de las fases coexistentes parece responder a una dinámica en la cual los decaimientos de una fase a otra se producen en forma escalonada, a través de barreras de potencial no uniformes.

Conclusiones

Los resultados del estudio de las propiedades de transporte eléctrico en muestras de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ con distinto grado de separación de fases indican que el efecto de magnetorresistencia colosal que se observa en esta manganita se debe principalmente al cambio en la fracción de las fases coexistentes producido por la aplicación de un campo magnético externo.

Las distintas respuestas del sistema bajo la aplicación de un campo magnético externo, dependiendo de la forma en que sea aplicado (modo campo continuo o modo campo alternado), nos permitió entender los efectos del campo magnético sobre el material cuando éste presenta separación de fases.

Los efectos son:

- a) supresión de fluctuaciones térmicas para temperaturas cercanas a T_C .
- b) alineación de dominios ferromagnéticos.
- c) aumento de fase FMM inducido por el campo.

Nuestros resultados indican que los dos primeros ocurren cuando el campo es aplicado en el modo alternado, y que cuando el campo se mantiene aplicado mientras se enfría la muestra el tercer efecto se vuelve relevante. Este hecho es distintivo de los sistemas con separación de fases, y permite entender los valores colosales de magnetorresistencia que presentan estos tipos de muestras a bajos campos.

Además, hemos podido establecer la relación entre los valores de magnetorresistencia y la cantidad de fase FMM en cada muestra: los mayores valores de MR se obtienen cuanto más próximo al límite de percolación se encuentra el contenido de fase FMM de la muestra.

El uso de un modelo de transporte a través de mezclas binarias (GEM) nos permitió dar cuenta de aspectos cuantitativos de la magnetorresistencia dentro del esquema propuesto de modificación inducida por el campo magnético de la fracción f de fase FMM.

Dentro de éste esquema, y al menos para campos bajos, la relación entre f y el campo aplicado es lineal, como surge de las mediciones de magnetización e , indirectamente, de las de resistividad. Esto hace que pueda definirse el parámetro $\alpha_f (\equiv df/dH)$, que aparece como relevante para describir la MR en sistemas con separación de fases. Los valores de α_f obtenidos en muestras con distinto valor inicial de fase FMM pueden entenderse a partir de un modelo geométrico según el cual la expansión de la fase FMM es proporcional a la superficie de contacto entre las fases coexistentes.

Es de destacar además que la hipótesis de que aún con campos de baja magnitud ($< 1T$) es posible modificar la fracción relativa de las fases coexistentes nos permitió entender la MR en otro sistema con separación de fases (LaPrCaMnO), el cual presenta una fenomenología muy distinta a la del LaCaMnO. Para este sistema mostramos que el mecanismo propuesto permite dar cuenta de la dependencia del valor máximo de la MR con la temperatura a la cual se produce la precolación de la fase FMM, un hecho que no estaba completamente entendido.

En relación al efecto de memoria que presentan las muestras estudiadas frente a la reiteración de ciclados térmicos entre 300K y 30K, éste también es un resultado relativamente novedoso, sólo hay reportado un efecto similar en el compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$.

La evidencia experimental indica que luego de cada ciclado hay una disminución en la fracción FMM remanente a baja temperatura. Este cambio depende de la cantidad de fase FMM inicial de la muestra y del campo magnético, si es que este es aplicado. La causa de esta disminución podría estar relacionada con las tensiones que se generan en la interfase entre las zonas AFCO y FMM en cada ciclado luego que el material experimenta la transición de fase entre el estado mayoritariamente FMM y el mayoritariamente AFCO. A raíz de estas tensiones podrían quedar marcas estructurales en el material, que ofician como centros de anclaje de la fase AFCO en el ciclado siguiente, inhibiendo en parte la formación de la fase FMM. Nuestros resultados son consistentes con que la pérdida de f en un ciclado es proporcional a la cantidad de fase que se perdió en el ciclado anterior. Si por efecto de un ciclado se dejan marcas que indican hasta donde disminuyó la fase FMM en el ciclado anterior, el número de defectos formados en un ciclo es el parámetro que controla el cambio de fase FMM en el ciclo siguiente.

La aplicación de presión hidrostática hace que la memoria guardada por el material a causa de los ciclados previos se borre parcialmente, siendo esto consistente con la asignación de causas estructurales al efecto de memoria.

Finalmente, las relajaciones temporales de la resistividad en mediciones isotérmicas indican que parte de la fase FMM que queda remanente en el material por debajo de T_{co} tiene carácter metaestable en el rango de temperaturas que va de T_{co} a 70K. La dependencia temporal de la cantidad de material FMM que percola sugiere que la energía de barrera entre los estados FMM y AFCO está relacionada con algún tamaño característico de las zonas metálicas. Por qué la fase

FMM remanente pasa a ser estable (o cuasi-estable) por debajo de 70K es una pregunta para la cual no tenemos aun respuesta cabal.

La problemática que presenta la existencia de estados con separación de fases en las manganitas es un tema novedoso dentro de la física del estado sólido actual. Muchas de las preguntas que surgen de ella están aún abiertas, comenzando por la explicación a la existencia misma de ese estado. En este trabajo hemos intentado avanzar en la comprensión de los aspectos fenomenológicos relacionados con ésta temática, y en la medida de lo posible de sentar alguna base cuantitativa para entenderlos. El campo de investigación que ofrecen las manganitas con separación de fases se presenta como amplio e interesante, se espera que este trabajo sea un aporte en ese sentido.

Trabajo futuro

El trabajo realizado, si bien ayuda a entender el rol que juega la separación de fases en las propiedades de transporte de las manganitas, presenta interrogantes adicionales que sugieren nuevos experimentos para apoyar algunos conceptos aquí presentados.

Tal es el caso, como ya fue mencionado, de la existencia misma del estado de separación de fases, para lo cual no hay aún una imagen acabada.

En el caso del efecto de crecimiento de fase FMM inducido por un campo magnético, y a la vista de los resultados obtenidos, resulta interesante estudiar este efecto en otras muestras con distinto contenido de material FMM para poder llegar a afianzar el modelo propuesto y reforzar la imagen física del fenómeno.

La aplicación de presión hidrostática sobre las muestras parece tener un efecto análogo al del campo magnético en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, por lo que un estudio más profundo de la relación entre ambos puede dar una visión general en términos de los cambios estructurales que ellos producen.

Muchos interrogantes quedan planteados a partir del efecto de memoria con la historia térmica que tienen algunas de estas manganitas. En primer lugar aún no está claro en qué compuestos tendrá lugar el efecto, aunque su relación directa con una transformación de fase estructural parece necesaria. Por otro lado no está claro cuál es el parámetro que determina la magnitud del efecto. Experimentos como el recocido de las muestras, el estudio de su compresibilidad térmica y la observación de las zonas FMM y AFCO por microscopía electrónica de transmisión pueden brindar nueva información para complementar los resultados del presente trabajo.

También resulta de interés profundizar en el estudio de la dinámica de las interfases FMM - AFCO en el marco del modelo propuesto por Bouchard para ferromagnetos desordenados [41]. Los resultados de las relajaciones temporales deberán complementarse con los anteriores para obtener información sobre la naturaleza de las fases coexistentes.

Finalmente, sería interesante utilizar todos los resultados obtenidos e intentar una descripción unificada de los efectos dados por el campo magnético, los ciclados térmicos y la presión hidrostática.

Bibliografía

- 1 J. Coey, M. Viret, S. von Molnar, *Advances in Physics* 48 p.167 (1999)
- 2 G. Jonker, J. van Santen, *Physica*, 16, 337 (1950)
- 3 J. van Santen, G. Jonker, *Physica*, 16, 599 (1950)
- 4 C. Zener, *Phys. Rev.*, 81, 440 (1951)
- 5 C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403 (1951)
- 6 E.O. Wollan y W.C. Koehler, *Phys. Rev.*, 100, 545 (1955)
- 7 J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 100, 564 (1955)
- 8 S. Jin y col., *Science*, 264, 413 (1994)
- 9 Nagaev, *Phys. Usp.*, 39, 781 (1996)
- 10 Anderson, Hasegawa, *Phys. Rev.*, 100, 675 (1955)
- 11 Uehara, Mori, Chen, Cheong, *Nature*, 399, 560 (1999)
- 12 Kim y col., *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2961 (2000)
- 13 S. Patil y col., *Phys. Rev. B*, 62, 9548 (2000)
- 14 I. Voloshin y col., *JETP Lett.*, 71, 106 - 110 (2000)
- 15 F. Damay y col., *J. Appl. Phys.* 82, 6181 (1997); G. Allodi y col., *Phys. Rev. Lett.* 81, 4736 (1998); G. Papavassiliou y col., *Phys. Rev. B* 55, 15000 (1997); J. Dho, I. Kim, S. Lee, *Phys. Rev. B*, 60, 14545 (1999)
- 16 Q. Huang y col., *Phys. Rev. B*, 61, 8895 (2000)
- 17 A. Moreo y col., *Phys. Rev. Lett.* 84, 5568 (2000)
- 18 T. Kimura y col., *Phys. Rev. Lett.* 83, 3940 (1999)
- 19 R. Mahendiran y col., *Solid State Comm.* 114, 429 (2000)
- 20 P. Levy y col., *J. Mag. And Mag. Materials.* (2001) En prensa
- 21 P. Levy y col., *Phys. Rev. B* 62, 6437 (2000)
- 22 D.S. McLachlan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20,865 (1987)
- 23 N. Fukumoto y col., *Phys. Rev. B* 60, 12963 (1999)
- 24 P. Schifer y col., *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336 (1995)
- 25 M. Fäth y col., *Science* 285 n° 5433, 1540 (1999)
- 26 P.G. Radaelli y col., *Phys. Rev. Lett.* 75, 4488 (1995)

-
- 27 C.H. Chen, S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 76, 4042 (1996)
- 28 M. Roy y col., Phys. Rev. B 58, 5185 (1998)
- 29 V. Smolyaninova y col., <http://arXiv.org/abs/cond-mat/?9907087>
- 30 M. Roy y col., J. Appl. Phys. 87 (8), 5831 (2000)
- 31 J. Lopez y col., <http://arXiv.org/abs/cond-mat/?0003369> - J.Mag.And Mag.Materials (2001) En prensa
- 32 F. Parisi y col., Phys. Rev. B 63 144419 (2001)
- 33 H. Hwang y col., Phys. Rev. Lett., 77, 2041 (1996)
- 34 A. Gupta y col., Phys. Rev. B, 54, R15629 (1996)
- 35 S. Lee y col., Phys. Rev. Lett. 82, 4508 (1999)
- 36 G.Q. Gong y col., J. Appl. Phys 79,4538 (1996); G. Xiao y col., J. Appl. Phys 81,5324 (1997); C.N.R. Rao y col., J. Phys.: Condens. Matter 12, R83 (2000)
- 37 C. Ritter y col., Phys. Rev. B 61, R9229 (2000)
- 38 R.Mahendiran y col., <http://arXiv.org/abs/cond-mat/?0101355>, (2001)
- 39 R. Mahendiran y col., Solid State Comm. 111, 525 (1999)
- 40 M. Roy, J.F. Mitchel, P. Schiffer, J. Appl. Phys. 87, 5871 (2000)
- 41 J.P. Bouchard, <http://arXiv.org/abs/cond-mat/?9910387>, 18 dic. 2000
- 42 J. J. Brey and A. Prados. Europhysics Letters, preprint, disponible en , <http://arXiv.org/abs/cond-mat/?0006414>, 27 Jun. 2000