Separación de Fases en Manganitas

El tema se encuadra dentro de la Ciencia de Materiales, en la cual confluyen la Física y la Química del Estado Sólido. En general se entiende por sólido a un estado de agregación de la materia que presenta resistencia a cambios de forma y de volumen. En Física del estado sólido estamos pensando además que sus átomos están distribuidos en posiciones que se repiten regularmente .

Las manganitas son sólidos en ese sentido; son óxidos cuya fórmula química general es A(1-x)A´(x)MnO(3), (A: lantánido con valencia 3+, A´: tierra alcalina con valencia 2+). Estos iones se ubican en un arreglo cúbico esquematizado en la figura 1, estructura que se conoce como perovskita.

La presencia de A y A', produce que el Mn pueda tener valencia "mixta" (3+ y 4+) y dado que el Mn3+ posee un electrón de más respecto del Mn4+, se hace posible la conducción eléctrica (el electrón podría ir de Mn3+ a Mn4+).

Dado que el Mn es magnético, existe un mecanismo por el cual el transporte se ve favorecido si los momentos magnéticos de esos iones de Mn vecinos están paralelos (acople ferromagnético o FM). Una forma sencilla de entenderlo es: Cuando los Mn están paralelos (fig. 2), las configuraciones en las cuales el electrón se encuentra en uno u otro están degeneradas, mientras que esto no ocurre en el caso antiparalelo. Esto se debe al fuerte acople entre el spin del e- y el momento magnético del Mn que ocupa: en el primer caso no cuesta energía pasar de uno a otro mientras que en el segundo hay que gastar energía para invertirlo. Este mecanismo se conoce como Doble Intercambio (DI) [1].

Es por eso que el estado FM en manganitas, está asociado con una baja R eléctrica (conductor) mientras que el antiferromagnético (AFM) con una alta (aislante). Si pensamos a los iones de Mn como pequeñas brújulas, un campo magnético externo (H) de magnitud apropiada puede alinear todos los iones, el DI implica entonces que podemos convertir un aislante en un conductor, lo cual tiene suma importancia debido a su potencial impacto tecnológico. Este efecto se conoce como magnetorresistencia colosal (MRC) [2].

Volviendo a la fig. 1, dado que A y A´ son iones diferentes, que en particular tienen distinto tamaño, las propiedades de las manganitas van a depender fuertemente del contenido relativo de ambos. La estructura cristalina se verá afectada por distorsiones respecto de la perovskita ideal, entre otras cosas. Un ejemplo de la sensibilidad que presentan las manganitas frente a estos cambios se muestra en el diagrama de fases del sistema La1-xCaxMnO3 (fig.3). Ahí se ve que podemos pasar de un sistema FM conductor (FM-C) para x < 0.5 a uno AFM aislante (AFM-A) para x > 0.5, a T típicamente bajas. En la zona cercana a x ~ 0.5 ocurre un fenómeno singular, ahí existe una fuerte competencia de interacciones que favorecen estados distintos, y se han observado numerosas evidencias que muestran que el estado del sistema está caracterizado por la coexistencia de fases típicamente FM-C y AFM-A, lo que se conoce como Separación de Fases (SF) [3].

Gran parte de la investigación actual en física del estado sólido se focaliza en este tema. Esto se debe a que constituye un interesante problema desde el punto de vista de la ciencia básica, que involucra la competencia entre estados muy cercanos en energía pero con muy distintas propiedades, en el cual la estructura cristalina, las propiedades eléctricas y las magnéticas están íntimamente ligadas. Por otro lado, el sistema resulta atractivo desde el punto de vista de las aplicaciones fundamentalmente debido a la MRC. Sin embargo, el fenómeno se encuentra acotado a una región pequeña de los diagramas de fase, sólo se observa en manganitas que presentan una transición al estado FM-C, muy cerca de la T de transición. La SF da una nueva característica interesante ya que, debido a la cercanía en energía de los estados que coexisten, un campo magnético puede favorecer la formación de regiones FM-C frente a las AFM-A y reducir la resistencia eléctrica del material. Se ha observado que en ciertas condiciones, este efecto puede ser mucho mayor que la MRC y que puede ocurrir en regiones mucho mayores del diagrama de fases [4]. Esto último provoca un gran interés en la SF con el objeto de entender su naturaleza y poder diseñar materiales con mejores propiedades conociendo los parámetros relevantes al fenómeno. Uno de los problemas fundamentales a entender es por qué este efecto se observa por debajo de T ambiente, gran obstáculo para posibles aplicaciones.

Aunque las manganitas se estudian desde la década de 1950, quedan muchos problemas a resolver. En primer lugar, aún no hay una teoría que explique completamente el fenómeno de SF, aunque se sabe que el desorden químico y estructural (fluctuaciones locales de la composición y la estructura) juegan un rol fundamental. No está claro si se trata de un estado de equilibrio o uno metaestable dado que las manganitas con SF presentan una evolución dinámica muy lenta como para llegar a equilibrio en tiempos de laboratorio. También se discute si las regiones que coexisten pueden o no ser consideradas como fases genuinas ya que se extienden en regiones que no superan fracciones de micrómetros. En ese sentido, actualmente se cree que las manganitas con SF se encuentran típicamente fuera del equilibrio dependiendo del camino por que se llegue a ese estado (rampa de T y/o H). Entonces el estado de las manganitas puede evolucionar muy lentamente o incluso no evolucionar.

Se cree que debido a la competencia de interacciones de magnitud comparable el sistema se bloquea, fenómeno que se conoce como "frustración" [5]. El desorden estructural parece jugar un rol fundamental, es notorio en la figura 3 que las distorsiones (al cambiar La por Ca) provocan cambios en las fases de equilibrio y las T de transición incluso en sistemas homogéneos. La idea es que si las distorsiones se encuentran distribuidas desordenadamente en el material, esto puede provocar que existan distintas temperaturas de transición locales para una misma la muestra, con lo que la SF sería una consecuencia de que no todo el material sufre la transición a la misma temperatura, o lo que es similar, que existe un "rango" y no una temperatura de transición. En ese caso, la MR de las manganitas con SF no sería distinta de la MRC, sólo que distribuida en ese rango.

Recientemente se han desarrollado distintos modelos que son capaces de explicar y reproducir condiciones experimentales de las manganitas con SF. El enfoque puede ser tanto microscópico [6] como macroscópico [6], en cuyo caso se estudia el problema desde un enfoque termodinámico.

[1] C. Zener, Phys. Rev., 81, 440 (1951); C. Zener, Phys. Rev., 82, 403 (1951).
[2] S. Jin y col., Science, 264, 413 (1994).
[3] E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, Phys. Rep. 344,1 (2001).
[4] M. Uehara y col., Nature 399, 560 (1999).
[5] L. Ghivelder y F. Parisi, Phys. Rev. B 71, 184425 (2005).
[6] J. Burgy y col., Phys. Rev. Lett. 92, 97202 (2004).
[7] J. Sacanell, F. Parisi, J. Campoy, L. Ghivelder. Phys. Rev. B 73, 14403 (2006).

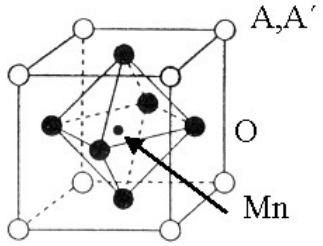

Figura 1: Estructura cristalina de la perovskita

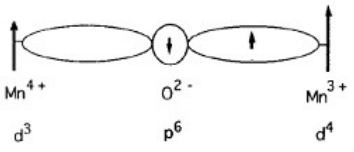

Figura 2.