

COEXISTENCIA DE ESTADOS MAGNÉTICOS EN MANGANITAS DE CALCIO Y LANTANO

*Dámaso Laura Ccahuana, Fernando Prado, Carlos Ramos, Alejandro Butera,
Elin Winkler, María Teresa Causa y Manuel Tovar*

Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica) e Instituto Balseiro
(Universidad Nacional de Cuyo y Comisión Nacional de Energía Atómica).
Av. E. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Río Negro.
E-mail: tovar@cab.cnea.gov.ar

Resumen

Ha sido sugerido que la coexistencia de fases magnéticas es una característica de las manganitas que presentan magnetorresistencia colosal (CMR). Hemos estudiado este fenómeno en el sistema $La_{1-z}Ca_zMnO_3$, dopado con huecos a través de la sustitución heterovalente de La^{3+} por Ca^{2+} . En este trabajo presentamos los resultados obtenidos, para $z = 0.25$, a través de mediciones de Magnetización y espectroscopia de Resonancia Electrónica de Espín (ESR). Encontramos claras evidencias de la coexistencia de fases en el intervalo de temperaturas $220\text{ K} < T < 250\text{ K}$. La Magnetización muestra la formación de un estado ferromagnético (FM) a bajas temperaturas y define una temperatura de transición en $T_c = 220(3)\text{ K}$. En el régimen paramagnético (PM), bien por encima de 250 K , el espectro de ESR consiste de una única línea con $g = 1.99(1)$ cuyo ancho es fuertemente dependiente de T . Un adelgazamiento continuo se observa al disminuir la temperatura hacia T_c indicando el carácter FM de las interacciones entre espines, cuyo origen es adscripto, en estas manganitas, al mecanismo de doble intercambio. Por debajo de 250 K el espectro de ESR se desdobra y aparece una segunda línea, de carácter FM. Ambas líneas coexisten hasta 220 K produciéndose una transferencia de intensidad, continua y reversible, desde la línea PM a la FM. En este intervalo de temperaturas la Magnetización presenta un comportamiento peculiar. A partir de los datos de Magnetización y ESR determinamos las fracciones coexistentes de fases PM y FM en función de la temperatura.

Palabras clave: Manganitas, Magnetorresistencia, Coexistencia de fases.

Abstract

Coexistence of magnetic states in calcium and lanthanum manganites. It has been suggested that magnetic phase coexistence is a characteristic of colossal magnetoresistant (CMR) manganites. We have studied this phenomenon in the $La_{1-z}Ca_zMnO_3$ system, hole doped by heterovalent substitution of Ca^{2+} for La^{3+} . We present here the results for $z = 0.25$, obtained from magnetization and electron spin resonance (ESR) measurements. We found clear evidence of phase coexistence in the temperature range $220\text{ K} < T < 250\text{ K}$. The magnetization shows the formation of a ferromagnetic (FM) state at low temperatures with a transition temperature $T_c = 220(3)\text{K}$. In the paramagnetic (PM) regime, well above 250 K , the ESR spectrum consists of a single line with $g = 1.99(1)$ and a linewidth strongly dependent on T . A continuous narrowing is observed when T diminishes towards T_c , signalling the FM character of the spin interactions originated in the double exchange mechanism. Below 250K , the ESR spectrum splits and a second

Trabajo presentado con motivo de la entrega del premio "Ricardo P. Platzek" en Física Experimental, al Dr. Manuel Tovar, el 21 de noviembre de 2003.

line, of FM character, appears. Both lines coexist down to 220 K, and a continuous and reversible transference of intensity is observed from the PM to the FM line. In this temperature range the magnetization shows a peculiar behaviour. From magnetization and ESR data we have determined the coexisting PM and FM fractions, as a function of T .

Key words: Manganites, Magnetoresistance, Phase coexistence.

Introducción

Los óxidos de metales de transición son estudiados desde hace varios años y presentan una variada gama de propiedades físicas, de interés tanto en el ámbito académico como en el tecnológico [1, 2]. El descubrimiento relativamente reciente de magnetorresistencia colosal (CMR) en óxidos de Mn produjo una profundización de la investigación en esta familia de compuestos y otras relacionadas. Las perovskitas de Mn , genéricamente denominadas manganitas, con fórmula química $A_{1-z}A'_z MnO_3$ donde A es un ión trivalente de tierra rara (como La^{3+}) y A' un ión divalente de un metal alcalino térreo (como Ca^{2+}) han sido extensamente estudiadas debido a la riqueza de los diagramas de fase en función de la variable z . El parámetro z determina el estado de valencia de los iones de Mn , el cual varía desde Mn^{4+} ($3d^3; t_{2g}^3 e_g^0$) para $z = 1$ (Ej. $CaMnO_3$) hasta Mn^{3+} ($3d^4; t_{2g}^3 e_g^1$) para $z = 0$ (Ej. $LaMnO_3$). En situaciones intermedias el sistema puede considerarse como dopado con electrones o huecos según que z sea mayor o menor que $z = 0.5$. Para el caso de un dopaje nominal en el intervalo $0.2 < z < 0.5$ se encontró que el material es paramagnético (PM) aislante a altas temperaturas y presenta una transición a un estado ferromagnético (FM) metálico por debajo de una temperatura crítica T_c . La transición PM-FM es acompañada por una notable disminución de la resistividad eléctrica y por lo tanto es también vista como una transición aislante-metal. A temperaturas cercanas a T_c se observan los fenómenos de CMR mencionados anteriormente: la aplicación de un campo magnético relativamente pequeño favorece el ordenamiento FM e induce importantes cambios en la resistividad eléctrica.

La naturaleza de esta transición magnética ha sido objeto de estudio en muchos trabajos recientes inducidos por el comportamiento peculiar de la resistividad eléctrica y la magnetización dc en función de la temperatura y por las diferencias encontradas para distintos iones A y A' . Sin embargo, el carácter de la transición es aún un tema controversial. Por una parte, en $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ la transición parece ser de primer orden [3], carácter señalado por importantes cambios de volumen y por la dependencia de la

magnetización con la temperatura. Por otra parte, en el caso de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ la transición observada es aparentemente continua [3] y sugiere un comportamiento de segundo orden. Estudios en $La_{2/3}(Ca_{1-y}Sr_y)_{1/3}MnO_3$ muestran [3] que, aunque debilitadas, las características de una transición de primer orden persisten para $y = 0.05$ pero desaparecen completamente para $y = 0.15$.

La base utilizada usualmente para la comprensión teórica de la CMR en perovskitas dopadas con huecos es el mecanismo de doble intercambio introducido por Zener [4]. La esencia de este proceso reside en lo siguiente: cuando en el material coexisten nominalmente iones con diferente valencia (Mn^{4+} y Mn^{3+} en este caso), algunos electrones (e_g) tienen la posibilidad de saltar entre sitios de Mn , intercambiando su valencia. La energía de intercambio asociada a la regla de Hund determina que cuando un electrón (o un hueco), polarizado en espín, salta de un sitio de Mn a otro vecino, lo hace preferentemente cuando el Mn de destino tiene su momento magnético paralelo al de origen. El aumento de la movilidad asociado al paralelismo de iones vecinos describe adecuadamente la asociación del ordenamiento FM con la transición de un estado aislante a otro metálico. La intensidad del mecanismo efectivo de interacción entre dos iones de Mn es descrita por un parámetro t que representa la probabilidad de salto y depende de la orientación relativa de los espines de los iones de Mn en sitios vecinos.

Importantes cambios de volumen cerca de T_c [5, 6], una fuerte dependencia de algunas propiedades físicas con la presión aplicada [7], la observación reciente de un efecto isotópico sobre T_c [8, 9] y la relativamente elevada resistividad de la fase PM aislante, inducen a considerar la importancia del acople de los electrones a las deformaciones estáticas y dinámicas de la red cristalina, especialmente las asociadas al efecto Jahn Teller (JT) [10]. En el régimen PM ($T > T_c$) este acople induce la localización de los electrones de conducción en forma de polarones. En la región FM, los procesos de doble intercambio aumentan la energía cinética de los electrones, ésta entra en competencia con la energía de interacción con la red cristalina que tiende a lo-

calizarlos, se debilita el acople JT efectivo y se restablece el carácter metálico.

Experimentos de espectroscopia Raman en $(Pr,Pb,Ca)MnO_3$ [11] y el estudio de la estructura fina de la absorción de rayos X extendida (EXAFS) del borde K del Mn [12] en $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ han mostrado evidencias de la formación de polarones en la fase PM. Asimismo estos resultados sugieren que los polarones persisten parcialmente en la fase FM, coexistiendo con los electrones itinerantes. Jaime *et al.* [13] analizaron el comportamiento de la magnetización y la resistividad eléctrica de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ en la zona de temperaturas cercana a T_c , explorando la posibilidad de que las distorsiones polarónicas persistan en la fase FM. Ellos han propuesto una descripción de las propiedades macroscópicas del material a través de su asimilación con un medio efectivo conformado por dos componentes: un material PM aislante con "lagunas" de material FM conductor.

En este trabajo hemos estudiado el comportamiento de estas manganitas de La dopadas con huecos (a través de la sustitución de La por Ca) en un amplio intervalo de temperaturas, utilizando técnicas de Resonancia Electrónica de Espín (ESR) y mediciones de Magnetización estática, $M(H,T)$. A través de estos experimentos buscamos evidencias de la separación de fases implícita en el modelo de medio efectivo propuesto por Jaime *et al.* [13]. En muestras de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ hemos identificado dos señales de ESR, asociadas a las fases PM y FM en los límites de altas y bajas temperaturas, respectivamente. Asimismo, hemos observado que estas señales están presentes simultáneamente en un amplio intervalo de temperaturas encima de T_c , revelando la coexistencia de dos estados y la transición gradual de uno al otro. En $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ se ha observado un efecto similar [14] pero acotado a un intervalo de temperaturas mucho más reducido.

Materiales e instrumental utilizado

Las muestras de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, cerámicas cristalinas, fueron preparadas por el método de los nitratos, a partir de materiales de alta pureza: La_2O_3 (99.999%), CaO (99.9995%) y Mn metálico (99.99%). Luego fueron sometidas a tratamientos térmicos a altas temperaturas como se describe en Ref. 14. La estructura cristalina y la pureza de fase fueron controladas mediante estudios de difracción de rayos X.

Las mediciones de magnetización fueron hechas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) entre 70 K y 300 K y con un magnetómetro de Faraday entre 300 K y 1000 K, en am-

bos casos con campos magnéticos de hasta 10 kG. Los experimentos de ESR fueron realizados entre 100 K y 1000 K utilizando un espectrómetro Bruker ESP300 operado en banda X (≈ 9.5 GHz).

Resultados experimentales

Magnetización dc

Para temperaturas superiores a $T_{RO} = 750$ K la estructura cristalina de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ es romboédrica (R) y para $T < T_{RO}$, ortorrómbica (O) [15]. Como se muestra en la Figura 1, el comportamiento de la magnetización en la fase R es paramagnético tipo Curie-Weiss, con $[M(H,T) = \chi_{dc}(T) H]$, donde $\chi_{dc}(T) = C/(T-\Theta)$. La constante de Curie es $C = 3.0(1)$ emu-K/mol y la temperatura de Curie-Weiss (C-W): $\Theta_R = 345(10)$ K. En T_{RO} se observa una pequeña anomalía que refleja la transición de fase cristalina R-O, como en otras manganitas [16]. Por debajo de T_{RO} se recupera una ley de C-W con la misma constante de Curie pero con una temperatura de C-W reducida, $\Theta_O = 330$ K. Al disminuir la temperatura y acercarse a $T \approx \Theta_O$, la curva de $\chi_{dc}(T)^{-1}$ vs. T se aparta de la conducta lineal asociada a una ley de C-W y muestra una creciente curvatura positiva (concavidad), característica de muchos materiales ferromagnéticos, la que usualmente tiene su origen en el orden magnético de corto alcance [14]. La linealidad de la magnetización con H (hasta el campo límite de nuestro experimento, $H_{limite} = 10$ kG) se conserva para temperaturas mayores que $T_H = 250$ K. El apartamiento de un comportamiento lineal se refleja en una

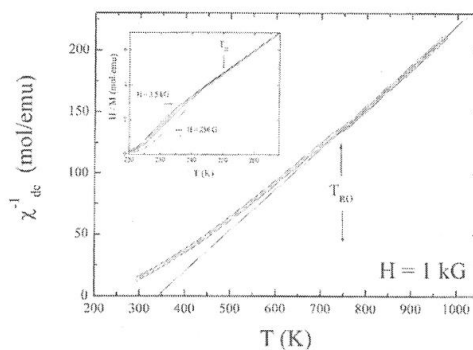


Fig. 1. Dependencia con la temperatura de inversa de la susceptibilidad dc, $\chi_{dc}^{-1}(T)$. La línea sólida indica el ajuste de las medidas experimentales de altas temperaturas (fase R) a una ley de Curie Weiss. En el recuadro se muestra $H/M(H, T)$ para distintos valores de H (0.25, 1, 1.5, 2.5 y 3.5 kG).

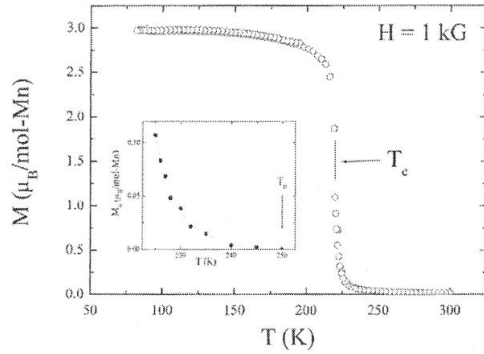


Fig. 2. Dependencia $M(T)$ vs. T , obtenida con un campo aplicado $H = 1$ kG. En el recuadro se muestra $M_o(T)$ vs. T .

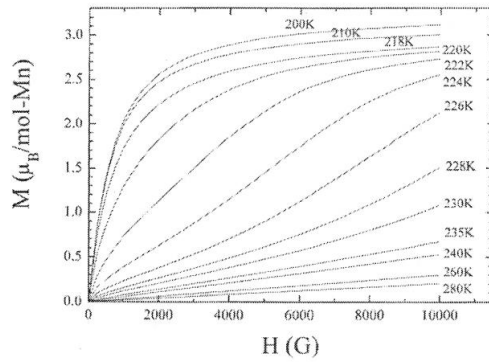


Fig. 3. $M(H)$ vs. H para distintas temperaturas entre $T = 200$ K y $T = 280$ K.

familia de curvas no coincidentes de $H/M(H,T)$ vs. T que se muestran en la Figura 1. Estas curvas adquieren una curvatura negativa (convexa) y el punto de inflexión de cóncava a convexa depende del campo aplicado H : para campos pequeños es cercano a T_H y se desplaza hasta $T \approx 235$ K para $H = 10$ kG. Jaime et al [13] observaron un cambio de curvatura similar en $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ para $H = 1$ kG.

La Figura 2 muestra $M(H,T)$ vs. T para $H = 1$ kG. La magnetización aumenta rápidamente por debajo de 230K y alcanza $M(77\text{K}) \approx 3 \mu_B/\text{mol-Mn}$, valor que indica que el estado de bajas temperaturas es FM. La transición al estado FM, definida operacionalmente como el punto de máxima pendiente de $M(H)$ vs. T , se produce a $T_c = 220(3)$ K.

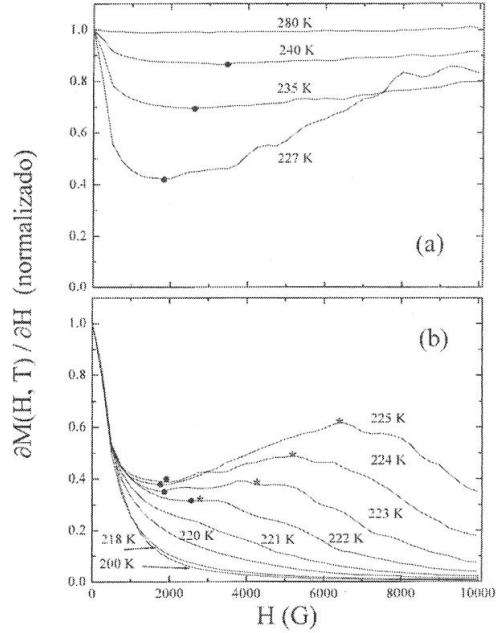


Fig. 4. $\phi(H, T) = [\partial M(H, T)/\partial H] / [\partial M(H, T)/\partial H]_{H=0}$ para distintas temperaturas. Los símbolos (•) y (*) indican, respectivamente, las posiciones de mínimos y máximos.

Para $T < T_c$, las curvas de $M(H)$ vs. H siguen cualitativamente un comportamiento FM. Sin embargo, en el intervalo entre T_c y T_H , la magnetización presenta un comportamiento peculiar (ver Figura 3). Este comportamiento anómalo es más notable en la Figura 4, donde se grafica la derivada normalizada:

$$\phi(H, T) = [\partial M(H, T)/\partial H] / [\partial M(H, T)/\partial H]_{H=0} \quad (1)$$

Para $T \geq T_H$, $\phi(H, T) \approx 1$ como consecuencia del comportamiento lineal de $M(H)$. Para $T \leq T_c$ las curvas de $\phi(H, T)$ son funciones monótonamente decrecientes que tienden a cero, reflejando la progresiva saturación de la magnetización.

A temperaturas intermedias entre T_c y T_H , se observan diferentes efectos:

a) En las cercanías de T_H y para campos magnéticos que superan un umbral de unos pocos kGauss, la magnetización mantiene una dependencia lineal en H pero extrapola (para $H = 0$) a un valor finito: $M(H, T) = M_o(T) + \chi_{dc}(T) H$. El recuadro dentro de la Figura 2 muestra que $M_o(T)$ vs. T tiende a cero en T_H . Este hecho señala la aparición de una pequeña componente

FM mientras la mayor parte del material permanece PM. La componente FM satura con campos relativamente débiles, como se observa en la Figura 4a para $T > 240$ K: $\varphi(H, T)$ disminuye rápidamente hasta $H \approx 1$ kG para estabilizarse luego en un valor constante.

b) A temperaturas menores que 240 K y campos altos, se observa una nueva desviación de la linealidad (ver Figura 3). La pendiente de $M(H, T)$ vs. H se incrementa, dándole a las curvas un aspecto de "S". Este efecto se hace más notable al disminuir la temperatura y aparece un mínimo bien definido en $\varphi(H, T)$ vs. H (ver Figura 4a). Este aumento de la pendiente no responde al comportamiento esperado ya que tanto los materiales FM como los PM tienden a saturar su magnetización en forma monótona con el campo aplicado.

c) A $T < 226$ K aparece finalmente una clara tendencia a la saturación de la magnetización definiendo un máximo de $\varphi(H, T)$ para un campo H^* fuertemente dependiente de la temperatura como se aprecia en la Figura 4b. Este comportamiento de $M(H)$ indica el paso, cuando $H \approx H^*$, de un estado de relativamente baja magnetización a uno de alta magnetización, al estilo de una transición metamagnética [17]. Para $T \geq 227$ K, H^* es seguramente mayor que nuestro límite experimental de 10 kG. Por otra parte, máximo y mínimo de $\varphi(H, T)$ resultan coincidentes en $T = 222$ K y por debajo de esta temperatura $\varphi(H, T)$ decrece monótonamente a cero, como ocurre generalmente en materiales FM.

Resonancia Electrónica de Espín

En la zona PM de altas temperaturas ($T \geq 300$ K) el espectro de ESR consiste de una única línea, de forma lorentziana, como se muestra en la Figura 5a. La línea está centrada en un campo de resonancia H_r , correspondiente a un factor giromagnético, $g = 1.99(1)$, independiente de T en esta región de temperaturas (ver recuadro en Figura 6). El ancho de línea, ΔH_{pp} , es fuertemente dependiente de T como se muestra en la Figura 6. En primer lugar se observa una anomalía en T_{RO} en acuerdo cualitativo con observaciones previas en otras manganitas que presentan también una transición R-O [16]. Al disminuir la temperatura hacia T_c , ΔH_{pp} se reduce notablemente y alcanza un valor mínimo de 200 G a $T = 250$ K.

El ancho de línea paramagnético en un sistema de espines que interactúan, de acuerdo a la teoría de Huber et al. [18], está dado por:

$$\Delta H_{pp}(T) = [\chi_0(T)/\chi_{dc}(T)] \Delta H_{pp}(\infty) \quad (2)$$

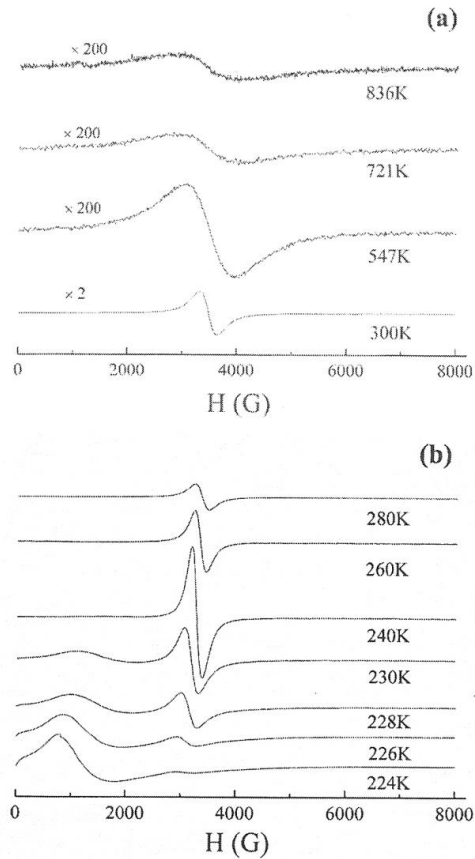


Fig. 5. Espectros de ESR tomados a diferentes temperaturas. En (b) todos los espectros están en la misma escala y en (a) han sido amplificadas $\times 2$ y $\times 200$ como se indica.

donde $\chi_{dc}(T)$ es la susceptibilidad dc del sistema acoplado y $\chi_0(T) = C/T$ corresponde al sistema de espines sin interacción. El parámetro $\Delta H_{pp}(\infty)$ se espera que sea constante en los intervalos de T alejados de cualquier transición magnética o cristalina [18, 19]. Esta expresión predice, en la aproximación de C-W para $\chi_{dc}(T)$, un ancho de línea proporcional a $(1-\Theta/T)$, creciente con T para sistemas FM ($\Theta > 0$).

Utilizando los datos experimentales para $\chi_{dc}(T)$ y la Ec. (2) se determina, para cada T , el parámetro $\Delta H_{pp}(\infty)$. Entre 300K y T_{RO} , mientras el sistema permanece ortorrómbico (O), se obtiene efectivamente un valor aproximadamente constante, cuyo promedio es $\Delta H_{pp}(\infty) = 2.20$ (5)

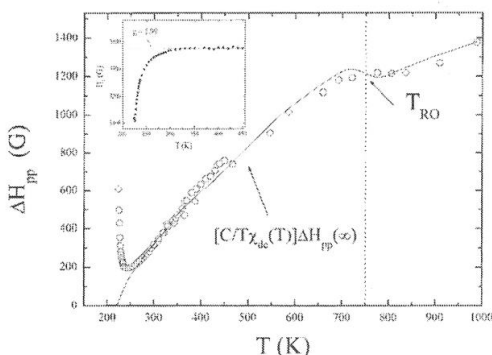


Fig. 6. Dependencia con la temperatura del ancho de línea, $\Delta H_{pp}(T)$. La línea llena es un ajuste con la Ec. (2) utilizando para $\Delta H_{pp}(\infty)$ los valores 2.2 kG y 2.1 kG en las zonas ortorrómbica y romboédrica, respectivamente. El recuadro muestra los campos de resonancia, H_r , a distintas temperaturas y la línea punteada es una guía para la vista.

kG. En la zona de $T > T_{RO}$ (fase R), los datos experimentales indican una disminución de este parámetro, obteniéndose un buen ajuste con el valor $\Delta H_{pp}(\infty) = 2.10$ (5) kG. Esta reducción refleja el aumento de simetría de los sitios ocupados por los iones de Mn [16, 19].

Por debajo de 300 K, y aún en la zona PM donde M/H es constante ($T \geq T_H$), se observa un corrimiento del factor g (ver recuadro de la Figura 6) y simultáneamente $\Delta H_{pp}(T)$ se aparta del comportamiento de altas temperaturas dado por la Ec. (2). Estos efectos están ligados a la importancia creciente de campos efectivos proporcionales a M en las cercanías de una transición magnética.

La intensidad del espectro ESR, $I(T)$, fue calculada mediante integración numérica. En la zona PM, $I(T)$ decrece fuertemente al aumentar la temperatura como se hace evidente en la Figura 5 a través de la relación señal/ruido.

Un aspecto notable del espectro es que la línea de ESR se desdobra en dos resonancias por debajo de $T_H = 250$ K: una de ellas conserva los atributos generales de la línea espectral de la zona PM, la segunda tiene un carácter netamente FM. Como se observa en la Figura 5b, esta última modifica su forma y el campo de resonancia decrece rápidamente a medida que la temperatura disminuye. Al mismo tiempo se observa una transferencia continua de intensidad de la línea que denominaremos PM a aquella identificada como FM. Hemos observado la coexistencia de ambas líneas hasta $T \approx 220$ K.

Análisis y discusión

Los resultados de ESR indican claramente la coexistencia de dos estados magnéticos diferentes en el intervalo $T_c = 220$ K $< T < T_H = 250$ K, uno PM y el otro FM. El proceso de transferencia de uno a otro es continuo y reversible (i.e., no se observó histéresis térmica dentro de la resolución de nuestro experimento). A altas temperaturas ($T > T_H$), la intensidad integrada de la línea PM, $I_{PM}(T)$, es proporcional a la susceptibilidad $\chi_{dc}(T)$ como se observa en la Figura 7. Debajo de T_H , $I_{PM}(T)$ se aparta de esta proporcionalidad, crece más lentamente para luego disminuir hasta anularse cerca de T_c .

Si consideramos la magnetización del sistema como la suma de las contribuciones PM y FM en proporciones x y $(1-x)$, resulta

$$M(H, T) = x(T) \chi_{PM}(T) H + [1 - x(T)] M_{FM}(H, T), \quad (3)$$

donde $M_{FM}(H, T)$ es la magnetización del estado FM.

Para $T > T_H$ el espectro ESR consta sólo de la línea PM, lo cual indica que $x(T) = 1$ y por lo tanto $\chi_{PM}(T)$ coincide con la susceptibilidad medida $\chi_{dc}(T)$. Recíprocamente, la desaparición de la señal PM para $T < T_c$, implica que $x(T) = 0$ y $M(H, T)$ está dominado por $M_{FM}(H, T)$. La Ec. (3) indica que en la zona intermedia entre T_c y T_H , $\chi_{PM}(T)$ no se deriva en forma directa de las medidas de $M(H, T)$. Sin embargo, es posible obtener una razonable estimación de $\chi_{PM}(T)$ por extrapolación de los datos correspondientes a $T > T_H$. La relación entre $I_{PM}(T)$ y $\chi_{PM}(T)$ así obtenida permite el cálculo de la fracción $x(T)$ entre T_c y T_H . En el recuadro de la Figura 8 vemos que

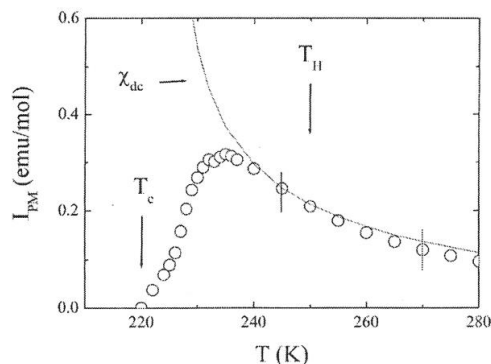


Fig. 7. Intensidad de la línea PM del espectro ESR vs. T . La línea continua corresponde a M/H medido con $H = H_r$.

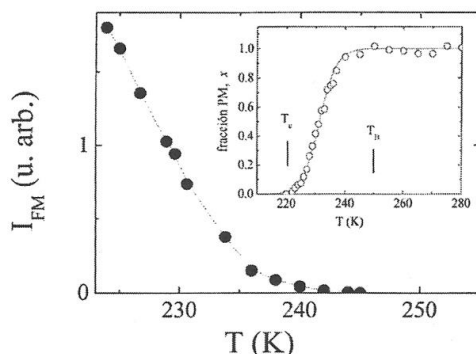


Fig. 8. Intensidad de la línea FM del espectro ESR vs. T . El recuadro muestra la variación con temperatura de la fracción PM, $x(T)$.

$x(T)$ varía en nuestro caso monótonamente entre los valores límite.

Observando las Figuras 8 y 2 (recuadro) vemos que los dos indicadores de una componente FM, que son $I_{FM}(T)$ y $M_o(T)$, aparecen por debajo de T_h en coincidencia con la disminución de $x(T)$.

Para esta transición PM/FM se han propuesto modelos fenomenológicos que incluyen: i) la interacción de doble intercambio que favorece el estado FM conductor, en competencia con ii) la interacción electrón fonón que induce distorsiones locales asociadas al efecto Jahn Teller y la formación de polarones aislantes. Jaime *et al.* [13] han planteado un modelo de campo medio que describe la energía libre del sistema a través de dos parámetros de orden acoplados: la magnetización $M(T)$ y una variable $c(T)$, visualizada por los autores como la fracción de electrones itinerantes. La condición de mínima energía provee soluciones para $M(T)$ y $c(T)$. El acople de estas variables hace que la magnetización crezca, por debajo de T_c , más rápidamente que en el caso desacoplado. Cuando M supera un valor umbral, la concentración de electrones "metálicos" también crece, describiendo la transición del sistema de aislante a metal [13]. Es interesante notar que este modelo es matemáticamente equivalente al desarrollado por Bean y Rodbell [20], en el que M está acoplada a distorsiones Q del cristal. En esta referencia se analizan las condiciones para que la transición cambie de segundo a primer orden, en función de la magnitud del acoplamiento.

Por su parte, Biernacki [21] plantea un modelo en el cual el sistema electrónico puede

estar en dos estados diferentes: a) un estado fundamental "ferromagnético y metálico", favorecido por la interacción de doble intercambio y b) un estado excitado "no magnético y aislante" correspondiente a una localización electrónica, que gana energía Jahn Teller mediante una distorsión Q de la red. A $T = 0$ el sistema está en su estado fundamental ferromagnético. En este caso la condición de equilibrio corresponde a $Q = 0$ debido al costo de energía elástica que provocaría una distorsión sin ganancia de energía Jahn Teller. El estado excitado tiene su mínima energía para una distorsión Q_o y su poblamiento térmico produce una ganancia neta de energía para un valor de Q intermedio entre 0 y Q_o . Para una T determinada, el sistema presenta una transición metal/aislante acompañada de una transición FM/PM. Este tratamiento del problema recuerda los modelos de Bari y Sivardiere [22] y de Chestnut [23] para explicar la transición entre estados de bajo y alto espín en cobaltitas y su coexistencia en determinadas circunstancias.

Estos modelos proveen una descripción que, en principio, podría aplicarse a nuestro caso. La idea de un medio efectivo inhomogéneo conformado por una matriz PM aislante con lagunas FM metálicas, ha sido utilizada con éxito por Jaime *et al.* [13] para describir la relación entre resistividad eléctrica y magnetización en $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. Nuestros experimentos muestran claras evidencias de la coexistencia de estados PM y FM. ¿Podemos asimilar nuestros estados FM con las lagunas de Jaime? y en ese caso, ¿podemos hacer corresponder $x(T) = I_{FM}(T)/\chi_{PM}(T)$ con la fracción $c(T)$? La respuesta es negativa, al menos para la relación de parámetros de la Ref. 13; en aquel caso la transición magnética ocurre a una temperatura T_c y la coexistencia de "zonas" metálicas con una matriz aislante se produce por debajo de esta temperatura, cuando M supera aproximadamente el 30% de la magnetización de saturación. Cabría aquí la posibilidad de aumentar el parámetro de acople a fin de que los efectos de coexistencia se manifiesten por encima de T_c acercándonos a la descripción de Bean y Rodbell [14] para el acople con distorsiones de la red. En este caso probablemente aparecería una transición de primer orden con histéresis que no hemos observado experimentalmente.

El modelo de Bean y Rodbell predice también la aparición de importantes cambios de volumen [14] que estamos estudiando en detalle a partir de mediciones de expansión térmica. Asimismo, estos autores consideran los efectos de un campo aplicado H sobre la temperatura de transición y analizan la dependencia de $M(H)$ vs.

H , que resulta del tipo "S", coincidente con nuestros resultados de la Figura 3. Con respecto a este último punto, planeamos realizar mediciones de ESR en frecuencias más elevadas (banda $Q \approx 35$ GHz) lo que corresponde a campos de resonancia $H_r \approx 10$ kG. Estos experimentos nos permitirán estudiar la evolución de $x(T)$ con H , en una zona interesante.

El modelo de Biernacki ofrece una visión más amplia del problema pero tiene, por su parte, algunas dificultades para describir nuestras observaciones experimentales en forma cuantitativa: i) la fase PM no desaparece totalmente a bajas temperaturas, ii) el modelo no describe adecuadamente el paramagnetismo de alta T y iii) no incluye efectos de campo magnético sobre la transición.

En síntesis, hemos observado la presencia simultánea de señales de ESR con características distintivas de un estado PM y otro FM, en concordancia con el comportamiento de la magnetización. Estos hechos constituyen una evidencia clara de la coexistencia de fases magnéticas diferentes dentro del intervalo $[T_c, T_H]$ en manganitas dopadas con huecos en proporción cercana a la ideal para magnetorresistencia colosal. Sin embargo, estos resultados no permiten discernir cuál descripción del sistema es más apropiada: un medio inhomogéneo compuesto de una matriz PM con lagunas FM de tamaño creciente al disminuir T o el despoblamiento de estados excitados PM en beneficio de un estado fundamental FM. Es de nuestro interés desarrollar un modelo más detallado, siguiendo los lineamientos generales de los modelos expuestos, incorporando además los resultados de nuevos experimentos.

Agradecimientos

Agradecemos al International Centre for Theoretical Physics (Italia) y al Centro Latinoamericano de Física por la beca de posgrado de D. Laura Ccahuana, a la SECYT (Argentina) por el apoyo económico a través del proyecto PICT 03-05266 y del Proyecto AMORE de cooperación con la Unión Europea. A. Butera, E. Winkler y M. Tovar son miembros de la Carrera del Investigador Científico de CONICET.

Referencias

[1] Wollan E.D. y Koehler W.C., *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).

- [2] Goodenough J., *Phys. Rev.* 100, 564 (1955).
 [3] Mira J., Rivas, J., Rivadulla F., Vázquez-Vázquez C. y López Quintela M.A., *Phys. Rev. B* 60, 2998 (1999) y referencias citadas en esta publicación.
 [4] Zener C., *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
 [5] Ibarra M.R., Algarabel P.A., Marquina C., Blasco J. y García J., *Phys. Rev. Letts.* 75, 3541 (1995).
 [6] Ramos. C.A., Salva H.R., Sánchez R.D., Tovar M., Rivadulla F., Mira J., Rivas J., López-Quintela A.M., Hueso L., Saint-Paul M., Lejía P., y Tokura Y., *J. Magn. Magn. Mat.* 226-230, 582 (2001).
 [7] Moritomo Y., Asamitsu A. y Tokura Y., *Phys. Rev. B* 51, 16491 (1995).
 [8] Zhao Guo-meng, Hunt M.B. y Keller H., *Phys. Rev. Letts.* 78, 955 (1997).
 [9] Biernacki, S.W., *Phys. Rev B* 66, 094405 (2002).
 [10] Millis A.J., Mueller R. y Schraiman B.I., *Phys. Rev. B* 54, 5405 (1996).
 [11] Yoon S., Liu H.L., Schollerer G., Cooper S.L., Han P.D., Payne D.A., Cheong S-W. y Fisk Z., *Phys. Rev. B* 58, 2795 (1998).
 [12] Lanzara A., Saini N.L., Brunelli M., Natali F., Bianconi A., Radaelli P.G. y Cheong S-W., *Phys. Rev. Letts.* 81, 878 (1998).
 [13] Jaime M., Lin P., Chun S.H., Salamon M.B., Dorsey P. y Rubistein M., *Phys. Rev. B* 60, 1028 (1999).
 [14] Causa M.T., Tovar M., Ramos C., Butera A., Ibáñez G., Caneiro A., Prado F., Alascio B., Rivadulla F., Vázquez C., Rivas J., López Quintela A., Piñol S., Obradors X., Tokura Y. y Oseroff S.B., *Phys. Rev. B* 58, 3233 (1998).
 [15] Podzorov et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 602, 113 (1999).
 [16] Alejandro G., Passeggi M. C. G., Vega D., Ramos C. A., Causa M. T., Tovar M. y Fontcuberta J., *Phys. Rev. B* 68, 214429 (2003).
 [17] Hurd C. M., *Contemp. Phys.* 23, 469 (1982).
 [18] Huber D. L., Alejandro G., Caneiro A., Causa M. T., Prado F., Tovar M. y Oseroff S. B., *Phys. Rev. B* 60, 12155 (1999) y trabajos citados en esta publicación.
 [19] Tovar M., Alejandro G., Butera A., Caneiro A., Causa M. T., Prado F., y Sánchez R., *Phys. Rev. B* 60, 10199 (1999).
 [20] Bean C.P. y Rodbell D.S., *Phys. Rev.* 126, 104 (1962).
 [21] Biernacki S.W., *Phys. Rev. B* 68, 174417 (2003).
 [22] Bari R.A. y Sivardiere J., *Phys. Rev B* 5, 4466 (1972).
 [23] Chestnut D.B., *J. Chem. Physics* 40, 406 (1964).

Manuscrito recibido y aceptado en mayo de 2004.