

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍA

Exchange bias en manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dopadas con
electrones

Camilo Rafael Pérez de la Vega

Darío Niebieskikwiat, Ph.D., Director de Tesis

Tesis de grado presentada como requisito
para la obtención del título de Licenciado en Física

Quito, mayo de 2015

Universidad San Francisco de Quito

Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Exchange bias en manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dopadas con electrones

Camilo Rafael Pérez de la Vega

Darío Niebieskikwiat, Ph.D.

Director de Tesis

Director de la carrera de Física

Silvana Guitarra, M.Sc.

Miembro del Comité de Tesis

Vincent Vlaminck, Ph.D.

Miembro del Comité de Tesis

César Zambrano, Ph.D.

Decano de la Escuela Ciencias

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Quito, mayo de 2015

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Nombre: Camilo Rafael Pérez de la Vega

C.I.: 1716024763

Lugar y fecha: Quito, mayo de 2015

AGRADECIMIENTOS

A Carlos, Darío, Édgar y Vincent por enseñarme distintos significados y enfoques sobre los fundamentos teóricos de este trabajo y por estar siempre dispuestos a aclarar cualquier duda.

A todos aquellos sin los cuales hubiese sido mucho más difícil superar las aficciones que, a la vez que me construyeron, me invitaron a la indiferencia y al fastidio. Gracias por ser mi familia durante estos años de estudio.

DEDICATORIA

A mamá.

Resumen

En este trabajo se estudió el fenómeno conocido como exchange bias (EB), propio de sistemas que contienen diferentes fases magnéticas en contacto. Se realizó el estudio sobre óxidos de manganeso del tipo $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*LCMO*), donde x es el dopaje de calcio (*Ca*) y varía entre 0.5 y 0.8. En primer lugar, se analizó la dependencia de la anisotropía unidireccional producida por EB con el dopaje x , a través de la obtención de los ciclos de histéresis de magnetización (M) vs. campo magnético (H). Estas mismas mediciones fueron utilizadas para cuantificar la coercitividad de las fases ferromagnéticas (FM) de las distintas muestras. Posteriormente, se analizó en detalle el comportamiento de la muestra correspondiente al dopaje $x = 0.77$, en función de la temperatura. Dado que las observaciones realizadas se efectuaron con muestras de diferentes dopajes y a diferentes temperaturas, el uso y la comparación de los diagramas de fase obtenidos en otros trabajos fue fundamental.

Con el fin de obtener un entendimiento apropiado del fenómeno, se consideraron distintos modelos teóricos para analizar y describir los resultados. La mayoría de trabajos destinados a la investigación de EB se han realizado sobre películas delgadas y multicapas (thin films y multilayers). Por esta razón, dentro del análisis cualitativo y cuantitativo de la caracterización de los óxidos estudiados, se tomó en consideración dichos trabajos y se compararon los resultados con el fin de mostrar concordancia con el presente estudio. Para la caracterización de magnitudes importantes, se empleó un manejo particular de los datos obtenidos en las curvas de magnetización, que consiste en considerar el corrimiento vertical de las curvas de histéresis (al contrario del procedimiento usual en el que se considera el corrimiento horizontal). Finalmente, se discutieron trabajos relevantes sobre el tema y se amplió la discusión sobre la coexistencia de fases de *LCMO* y su relación con la aparición de dominios ferromagnéticos nanométricos, a los que se atribuye ser la causa del fenómeno de exchange bias.

Abstract

In this work the exchange bias (EB) phenomenon, which is characteristic of systems with different magnetic phases in contact, was investigated. A study of manganese oxides of the type $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*LCMO*), where x is the calcium (*Ca*) doping, was performed for $x = 0.5$ up to 0.8. Firstly, the dependence of the unidirectional anisotropy, which is produced by EB, with the doping x was analyzed through the magnetization (M) vs. magnetic field (H) hysteresis cycles. The same cycles were used to quantify the coercivity of the ferromagnetic (FM) phases of the different samples. Later, the behavior of the sample corresponding to the doping $x = 0.77$ as a function of temperature was analyzed in detail. Since observations were performed on samples with different dopings and at different temperatures, phase diagrams obtained in similar works were fundamental for comparison.

In order to get an appropriate understanding of the phenomenon, different theoretical models were considered in order to analyze and describe the results. Most of the previous research related to EB, has been done over thin films and multilayers. For this reason, and in order to show agreement with this study, previous research was taken into account for the qualitative and quantitative analysis of EB in these oxides. To characterize the most important magnitudes, a particular protocol was used to manage the data obtained from the hysteresis curves. This protocol considers the vertical shift of the hysteresis curves (opposed to the usual procedure in which the horizontal shift is the one taken into account). Finally, relevant studies about EB in manganites were discussed, and the discussion about the phase coexistence in *LCMO* and its relation to the appearance of ferromagnetic domains (whom are attributed as the cause of the exchange bias phenomena) was expanded.

Contents

1	Introducción	10
2	Propiedades físicas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	12
2.1	Estructura electrónica y cristalina	13
2.2	Ordenamiento magnético y coexistencia de fases	18
3	El fenómeno: Exchange bias	22
3.1	Anisotropía unidireccional de intercambio: H_E	25
4	Motivación	26
5	Detalles experimentales	27
5.1	Preparación de las muestras	27
5.2	Instrumentación	28
5.3	Procedimiento y obtención de mediciones	29
5.4	Efecto de ciclo menor (Minor loop effect)	30
5.5	Caracterización de EB por M_E	31
6	Exchange bias en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	34
6.1	Magnetización <i>vs.</i> Temperatura	34
6.2	Análisis general de las magnitudes M_E y M_C	36
6.3	$La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$	40
7	Conclusiones	43
	Referencias	46

1 Introducción

El efecto exchange bias (EB) es un fenómeno que lleva más de medio siglo siendo estudiado por la ciencia de materiales y la física de estado sólido. Fue descubierto en 1956 por Meiklejohn y Bean [1], al observar un desplazamiento en la curva de histéresis magnética a lo largo del eje del campo externo aplicado H en un sistema de partículas de Co/CoO enfriado con un campo magnético constante H_{cool} . Inicialmente, el efecto EB fue observado en un sistema compuesto por sustancias ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AF), en el que la temperatura de Curie (T_C) de la componente FM era mayor que la temperatura de Néel (T_N) correspondiente a la componente AF. De esta manera, cuando la muestra se expuso a un campo magnético estático a una temperatura menor a T_C , y se la enfrió por debajo de T_N , los espines de la región FM adyacentes a la frontera entre fases se acoplaron a una región magnéticamente descompensada en la frontera AF, con magnetización m_i . Este acoplamiento dió origen a un desplazamiento del ciclo de histéresis, y a una componente adicional anisotrópica en la curva de torque magnético de la muestra. Dado que el enfriamiento con campo aplicado favorece una dirección específica para los espines de la fase FM, a esta anisotropía se la denomina unidireccional. El conjunto de estas manifestaciones se considera como el comportamiento típico del efecto de exchange bias.

Después del descubrimiento de EB en el sistema de nanoestructuras núcleo-coraza (core-shell) formado por la componente FM de Co y la AF de CoO , el mismo ha sido observado en diferentes combinaciones de fases, entre FM, AF, CAF (canted antiferromagnetism), FIM (ferrimagnetismo), SG (spin glass) y componentes magnéticas desordenadas [5]; así como en numerosos sistemas tales como partículas magnéticas pequeñas [6, 7, 8], otras nanoestructuras núcleo-coraza formadas por metales y óxidos metálicos [9, 10, 11], estructuras de multicapas y películas delgadas [12, 13, 14, 15, 16], y materiales inhomogéneos en los que pequeñas regiones FM están sumergidas en entornos AF [5, 18]. Éste último caso corresponde al estudiado en el presente trabajo. Todas estas configuraciones han sido desarrolladas, enfocando su estudio a la creación de materiales aplicables, así como para la comprensión de la fenomenología de EB. Debido a los mecanismos complejos de los diferentes tipos de interfases y de todos los factores a considerar para modelar el fenómeno, a menudo las interpretaciones teóricas, que principalmente se basan en modelos fenomenológicos, son inadecuadas o carecen de generalidad.

Como se mencionó, en el presente estudio se analizan sistemas con una distribución inhomogénea de fases, específicamente óxidos manganosos con estructura perovskita que corresponden a la fórmula no estequiométrica $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*LCMO*). En esta expresión, x representa la cantidad de *Ca* presente en la sustancia lo que, como se verá posteriormente, regula la fracción de iones de Mn^{4+} y Mn^{3+} . Esta relación entre los cationes de manganeso es fundamental ya que determina la distribución electrónica dentro de *LCMO*. Ésta a su vez, define las fases magnéticas presentes en el material. Esta familia de compuestos fueron descubiertos en 1950 por Jonker y Van Santen [2], en un estudio en el que se reportó la existencia de ferromagnetismo en cristales mixtos de $LaMnO_3 - AMnO_3$, donde *A* puede ser *Ca*, *Sr* o *Ba*. A estos compuestos mixtos se los denominó “manganitas”, a pesar de que este nombre no es estrictamente correcto ya que el término manganita debería aplicarse en principio únicamente al compuesto con un 100% de Mn^{4+} . Sin embargo, esta nomenclatura se utilizará a lo largo de este trabajo.

Actualmente, el avance de la tecnología no sólo ha permitido el acceso masivo a la capacidad de preparación de muestras, sino también una mejora importante en los métodos experimentales que incluyen difracción de neutrones, microscopía electrónica y la magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [20]. De esta manera, se ha facilitado una larga producción académica sobre la observación de fases magnéticas en manganitas, lo que nos concierne significativamente el entendimiento del fenómeno EB en *LCMO*.

Tanto el fenómeno de anisotropía de exchange bias, como el estudio de las manganitas, han estado en continua exploración por una fracción considerable de la comunidad de la física de la materia condensada a lo largo de más de 50 años. Debido al descubrimiento de la “Magnetoresistencia Colosal” (CMR) en estos compuestos, en los años 90 el interés sobre éstos cobró un nuevo impulso como se muestra en la figura 1.1 en la que se compara su relevancia con la de los cupratos en esa década.

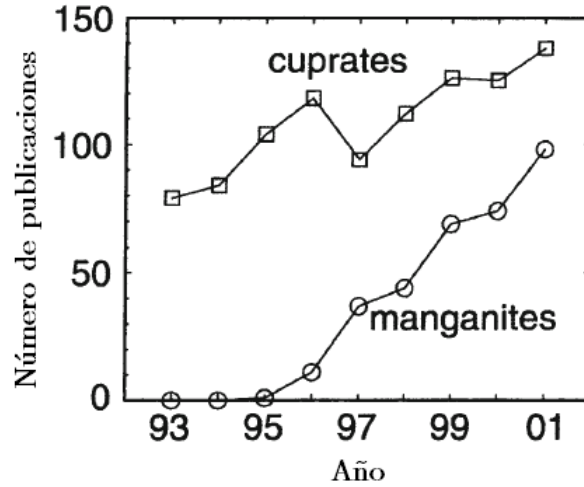


Figura 1.1: Número de publicaciones (eje vertical) en los últimos años (eje horizontal) que aparecieron en las revistas Physical Review B, Physical Review Letters, y Review of Modern Physics con las palabras "cuprate" o "cuprates" y "manganite" o "manganites" en sus abstracts. La información se obtuvo en línea utilizando el Physical Review Online Archive (PROLA) [22].

Debido a la complejidad de los modelos necesarios para afrontar el estudio de manganitas, los mayores resultados para su caracterización provienen de cálculos computacionales realizados sobre simulaciones. Dentro de este contexto científico, los análisis de anisotropía unidireccional en manganitas no sólo son útiles sino que representan una necesidad para la física del estado sólido. Así, este trabajo se desarrolla y se sustenta, en el apoyo bibliográfico de los temas previamente mencionados sobre exchange bias, manganitas, y los distintos métodos experimentales para caracterizar sus propiedades.

2 Propiedades físicas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

La principal característica de las manganitas corresponde a las fuertes correlaciones a las que están sometidos los electrones en este material. La propiedad esencial de este tipo de sistemas es que el comportamiento de los electrones no puede ser descrito adecuadamente en términos de entidades que no interactúan entre ellas. Los materiales correlacionados, como los óxidos de metales de transición dentro de los que están las manganitas, involucran fuertes acoplamientos entre espín, carga, y grados de libertad orbital y de la red cristalina. Esto conduce a fases complejas producidas por el ordenamiento de todas las variables mencionadas, y usualmente a

transiciones de primer orden entre fases. Las transiciones de fase en *LCMO* poseen características comunes como por ejemplo: *a*) la baja diferencia de energía entre fases hace posible la observación de coexistencia de fases, *b*) la posibilidad de separación de fases genera que el desorden tenga una influencia considerable en las propiedades físicas, *c*) las transiciones de primer orden crean la posibilidad de metaestabilidad e histéresis.

2.1 Estructura electrónica y cristalina

Las manganitas tienen la fórmula general $R_{1-x}A_xMnO_3$ donde R es una tierra rara y A un metal alcalino. El caso que interesa en esta tesis es el de $R = La$ y $A = Ca$. Estos dos elementos determinan la valencia electrónica del manganeso, que es un metal de transición con la configuración electrónica $[Ar]4s^23d^5$. Los 5 electrones del orbital $3d$ y los 2 ubicados en el $4s$, al estar en las capas externas del Mn , son los que determinan las propiedades físicas del material ya que los electrones de las capas internas al formar un sistema estable y compensado ($[Ar]$), no influyen en la determinación de las fases electrónicas. En el compuesto $R_{1-x}A_xMnO_3$ el metal alcalino-térreo A controla el dopaje de huecos. En la manganita simple de la forma $LaMnO_3$, dado que el La tiene un estado de oxidación $3+$ y el oxígeno $2-$, el estado del Mn corresponde a $3+$ por el requerimiento de neutralidad de carga, quedando su estructura electrónica como $[Ar]3d^4$. En el $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, que puede ser pensado como una solución sólida de los compuestos $LaMnO_3$ y $CaMnO_3$, se debe considerar que el Ca tiene un estado de oxidación $2+$ por lo que una muestra con dopaje x genera una fracción igual de iones $Mn^{4+}([Ar]3d^3)$. Así, x controla la densidad electrónica media en los orbitales externos del Mn , determinando en el material las fracciones iónicas $Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}$. Debido a que en esta tesis se estudian las muestras con $x \geq 0.5$, hay más huecos que electrones, y por esta razón el título indica que las manganitas estudiadas están “dopadas con electrones”.

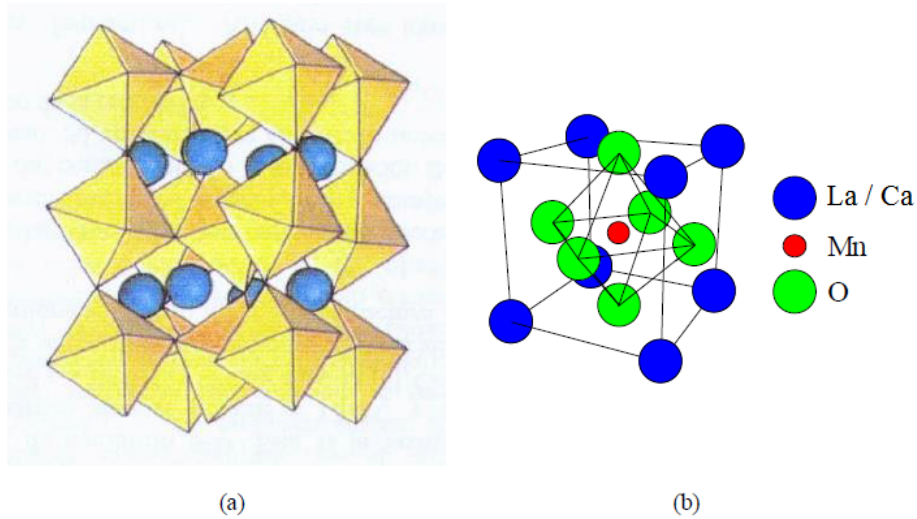


Figura 2.1: Estructura cristalina de las perovskitas. Los octaedros amarillos son formados por átomos de oxígeno ubicados en los vértices (esferas verdes en parte b). Las esferas azules corresponden al sitio R de la perovskita y el sitio M se encuentra en el centro de los octaedros (esfera roja en parte b) [20].

Las manganitas poseen una estructura perovskita, como se indica en la figura 2.1. Los óxidos con estructura perovskita tienen la forma $ReMO_3$ donde Re , en nuestro caso corresponde a La o Ca , y M al Mn . Para la comprensión del ordenamiento magnético, es necesario examinar la disposición de los electrones dentro de los orbitales atómicos, que en la estructura perovskita está fuertemente determinada por las interacciones de Hund, los efectos de la distorsión Jahn-Teller y el doble intercambio. Otra propiedad física a considerar, es el radio iónico de los elementos de $LCMO$. A pesar que las bandas energéticas de conducción están determinadas principalmente por el dopaje, éstas también se ven afectadas por el valor del radio iónico medio del sitio A de la perovskita ($\langle r_A \rangle$), que corresponde al sitio de La y Ca . Según el trabajo de Shannon [36], se indican los valores de interés para esta tesis en la tabla 1.

Tabla 1: Valores de radio iónico medio dentro la estructura perovskita.

IÓN	Radio iónico (Å°)
Mn^{3+}	0.645
Mn^{4+}	0.530
La^{3+}	1.216
Ca^{2+}	1.180
O^{2-}	1.40

Para un mayor $\langle r_A \rangle$ la banda de conducción se ensancha lo cual favorece al ferromagnetismo [24]. En cambio, cuando $\langle r_A \rangle$ es pequeño el gran espacio disponible en la red favorece grandes distorsiones estructurales, por lo que la energía se minimiza con la localización de los electrones favoreciendo el orden de carga. Según la tabla 1, el radio iónico del La^{3+} es mayor que el de Ca^{2+} , por lo que a dopajes bajos se favorece el estado FM en la muestra.

Acoplamiento Hund y campo cristalino

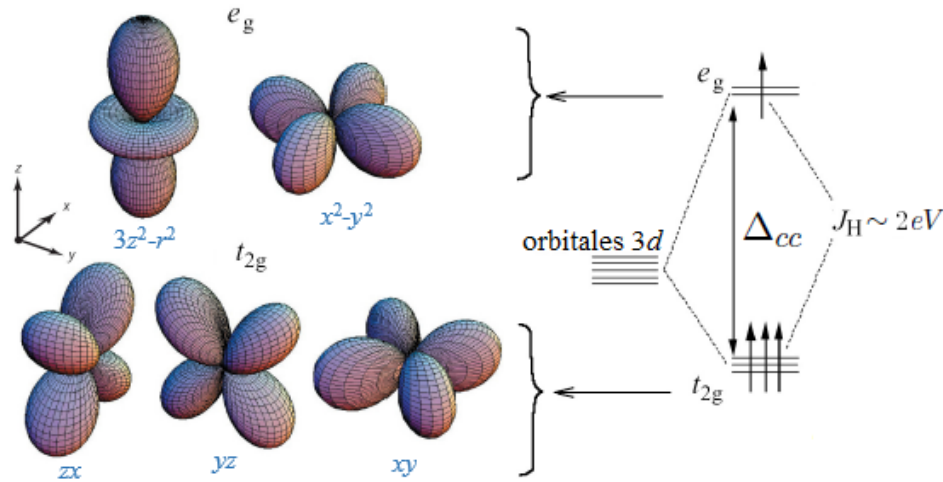


Figura 2.2: Orbitales electrónicos $3d$ par el ión de Mn^{3+} en un ambiente octaédrico. Se muestra la morfología de los orbitales e_g y t_{2g} , y un esquema de sus correspondientes energías separadas por el gap de campo cristalino $\Delta_{cc} \sim 1 - 2eV$ [24].

En los niveles electrónicos del átomo de Mn , la degeneración de los cinco orbitales $3d$ es levantada parcialmente por el campo cristalino de la coordinación octaédrica, generando un gap energético Δ_{cc} como se indica en la figura 2.2. Los orbitales menos energéticos, denominados t_{2g} , corresponden a d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} ; mientras que los orbitales más altos en energía (e_g) son $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$ (también denominado d_{z^2}). Los electrones t_{2g} tienen una hibridización despreciable con los estados del oxígeno, por lo que puede considerarse que están localizados. Al contrario, los electrones e_g pueden ser itinerantes cuando $x \neq 0$ y de esta manera participar en la conducción. La presencia de espines asociados con dirección opuesta en los estados $3d$, está prohibida por un alto costo energético de Coulomb ($2J_H \sim 3 - 5eV$) [26]. Esto causa que los espines de los electrones t_{2g} en el Mn estén alineados paralelamente entre sí, al mismo tiempo que los electrones

e_g también están restringidos a alinearse con los espines locales t_{2g} . Así, se produce un espín total $S = 2$ en el Mn^{3+} y $S = \frac{3}{2}$ en el Mn^{4+} .

Distorsión Jahn-Teller

El campo cristalino levanta parcialmente la degeneración de orbitales porque no implica diferencias energéticas entre los orbitales t_{2g} , así como entre los orbitales e_g . Sin embargo, resulta que, con el fin de reducir la energía de Coulomb que surge de la repulsión entre el electrón e_g y el O^{2-} , es favorable para el octaedro de oxígeno distorsionarse (y también para la estructura cristalina) cuando en los orbitales e_g hay un electrón, es decir para el caso del ion Mn^{3+} . Esta distorsión geométrica, conocida como Jahn-Teller, levanta la degeneración de los orbitales como se ilustra en la figura 2.3.

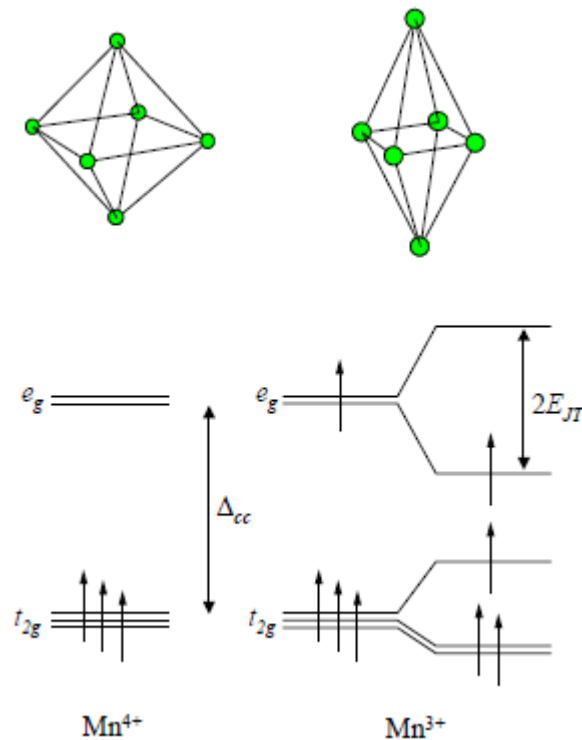


Figura 2.3: Esquema de los orbitales $3d$ de los iones de Mn en un ambiente octaédrico, para el caso no distorsionado del Mn^{4+} (izquierda), y el distorsionado Mn^{3+} (derecha). En el caso del Mn^{3+} la distorsión Jahn-Teller disminuye la energía del orbital e_g ocupado, en la cantidad $E_{JT} \sim 0.5eV$ [20].

Doble intercambio y súper intercambio

La interacción ferromagnética entre átomos de Mn vecinos ocurre vía intercambio de electrones de conducción, cuyos espines se acoplan *in situ* a los espines de los orbitales t_{2g} . Esta interacción se denomina “doble intercambio” (double exchange, DE). Cuando los iones de Mn presentan una valencia mixta ($x \neq 0$ y $x \neq 1$), un electrón e_g puede realizar hopping a un sitio vecino sólo si este tiene un orbital vacante (Mn^{4+}) y además está alineado con los espines t_{2g} . El término de hopping efectivo entre dos sitios vecinos i y j es proporcional al ángulo relativo θ_{ij} entre los espines S_i y S_j localizados de ambos sitios (orbitales t_{2g}) [24]. De esta forma, el término efectivo de hopping t_{ij} entre sitios vecinos cumple:

$$t_{ij} \propto \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (2.1)$$

De la última expresión, se concluye que la amplitud del hopping, y por ende la ventaja energética por deslocalización de electrones, es maximizada si todos los espines están alineados paralelamente; por lo que se concluye que el doble intercambio favorece una disposición ferromagnética de los espines de los distintos sitios de Mn (figura 2.4). Es notable observar que el hopping de los electrones e_g entre los sitios de Mn^{3+} y Mn^{4+} se suprimiría si la red de espines t_{2g} tuviese una alineación AF. Esto refleja el fuerte acoplamiento entre grados de libertad de carga y espín en manganitas.

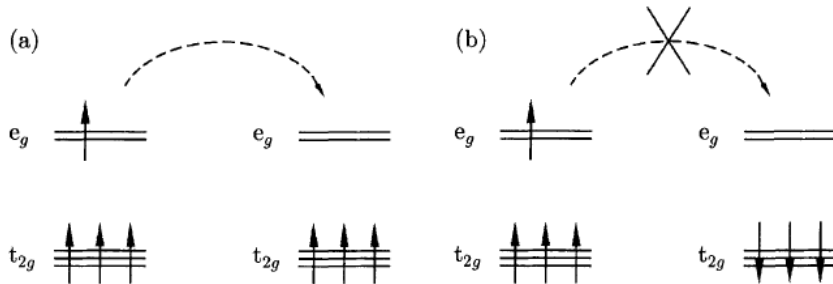


Figura 2.4: El mecanismo de doble intercambio resulta en un acople FM entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . La interacción de intercambio favorece al hopping si (a) los iones vecinos están ferromagnéticamente acoplados y es desfavorable si (b) los iones vecinos están en una disposición AF [28].

La otra interacción magnética relevante ocurre entre los espines t_{2g} de sitios vecinos, la cual

es mediada por un ion de oxígeno O^{2-} , ubicado entre los iones de Mn . Este fenómeno recibe el nombre de “súper-intercambio” (super-exchange, SE) y se indica en la figura 2.5. El súper-intercambio favorece el acople antiferromagnético ya que permite la hibridización de los electrones t_{2g} entre sitios vecinos. De esta forma, el doble intercambio y el súper-intercambio compiten uno con otro, generando una riqueza de fases FM y AF al controlar el dopaje x de electrones e_g .

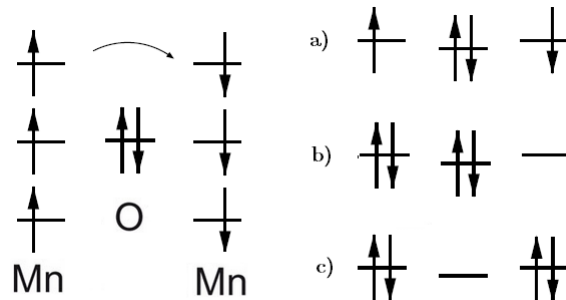


Figura 2.5: Esquema del mecanismo de doble intercambio en óxidos manganosos, en el que los electrones de los orbitales t_{2g} del manganeso efectúan hopping a través de los orbitales p del oxígeno. Si los espines están acoplados antiferromagnéticamente (a,b,c), el estado fundamental es (a) y éste puede mezclarse con las configuraciones excitadas mostradas en (b) y (c) .

2.2 Ordenamiento magnético y coexistencia de fases

Las diferentes interacciones que aportan a la energía total del sistema se analizaron en la sección anterior, y el resultado de todo su conjunto da lugar a ordenamientos electrónicos y magnéticos variados en las manganitas, que generan en muchos casos fases en coexistencia dentro del material.

En el presente estudio, se realizó un análisis de los desplazamientos de EB para diferentes dopajes, ya que el cambio en el mismo influye drásticamente en las propiedades del sistema al controlar el proceso de doble intercambio.

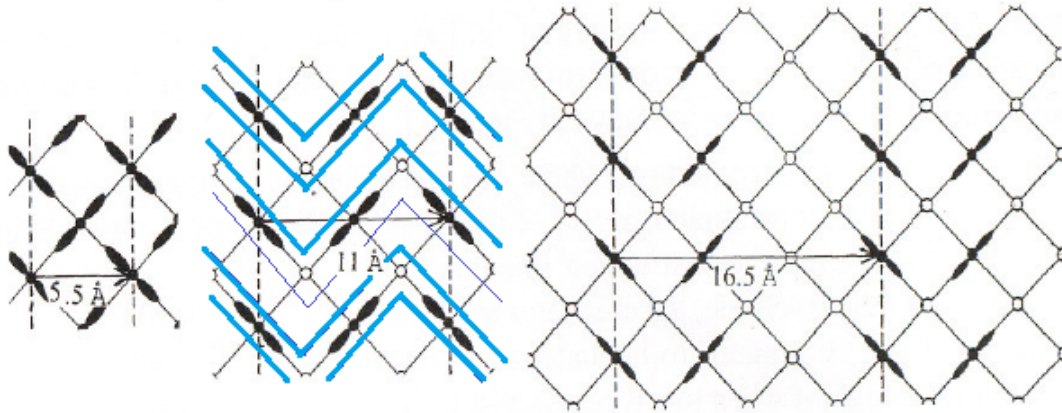


Figura 2.6: Ordenamiento orbital y de carga en los planos ortorrómbicos para $x = 0, 1/2$ y $2/3$ (de izquierda a derecha) en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Las circunferencias muestran los iones Mn^{4+} . Los lóbulos muestran el orden orbital de los electrones e_g del Mn^{3+} . Para $x = 1/2$ se encierran las cadenas FM entre líneas azules.

La muestra con el dopaje más bajo que se analizó en este trabajo corresponde a $x = 0.5$, en el que hay un cambio del estado metálico FM ($x < 0.5$) a un estado donde hay orden orbital y orden de carga AF-CO ($x > 0.5$). En este último caso, el orden de espín consiste en cadenas ferromagnéticas en forma de zigzag acopladas antiferromagnéticamente en planos determinados. Para dichos planos, se muestra un esquema de los patrones de orden orbital en la figura 2.6. Para $x > 0.5$ los portadores de carga se localizan a manera de franjas, dando lugar a un orden AF para bajas temperaturas. El orden de carga (CO) en la disposición de franjas perdura en un rango amplio de dopajes, siendo más robusto en $x \approx 2/3$ y empezando a debilitarse después de este valor.

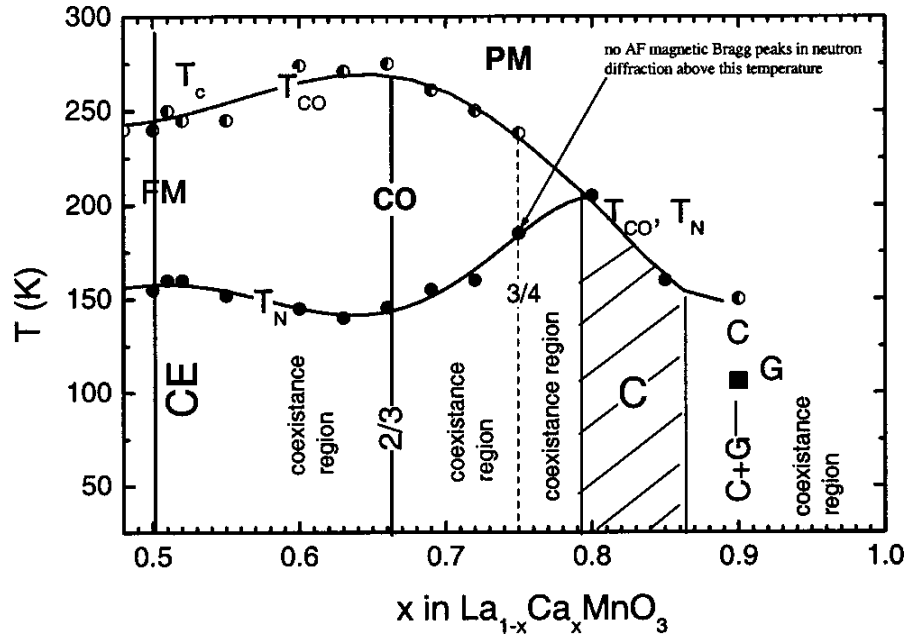


Figura 2.7: Diagrama de fases para $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ en la región de altos dopajes de Ca ($x = 0.5-0.9$). La línea denotada como $T_{CO}(x)$ representa las temperaturas a las que ocurren transiciones estructurales. La línea $T_N(x)$ muestra las temperaturas en las que aparecen picos magnéticos en el enfriamiento. Las líneas verticales sólidas denotan las fases estables, mientras que la discontinua indica la fase metaestable correspondiente a $x = 3/4$. La región rayada $4/5 < x < 0.85$ concierne a una fase simple con estructura monoclinica. Las regiones entre líneas verticales representan regiones de fases dobles en las que coexisten dos fases terminales por debajo de la línea T_{CO} [39].

En la figura 2.7 se muestra un diagrama de fases obtenido del trabajo de Pissas y Kallias [39]. Este diagrama de fases muestra la complejidad de la estructura de fases para manganitas. Las regiones de coexistencia indican que en $LCMO$ no existen regiones con fases puras. La evidencia experimental de la coexistencia de fases se ha conseguido a través de diferentes técnicas de microscopía y espectroscopía [38, 37]. A modo de ejemplo, en la figura 2.8 se muestran los dominios de fases metálicas y aislantes a través de espectroscopía de efecto túnel (scanning tunnel spectroscopy) para un film de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [38]. En la figura 2.9 se observa una mezcla espacial mixta inhomogénea de microdominios FM y CO con un tamaño de 20–30 nm en $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, obtenidas mediante microscopía de campo oscuro [37].

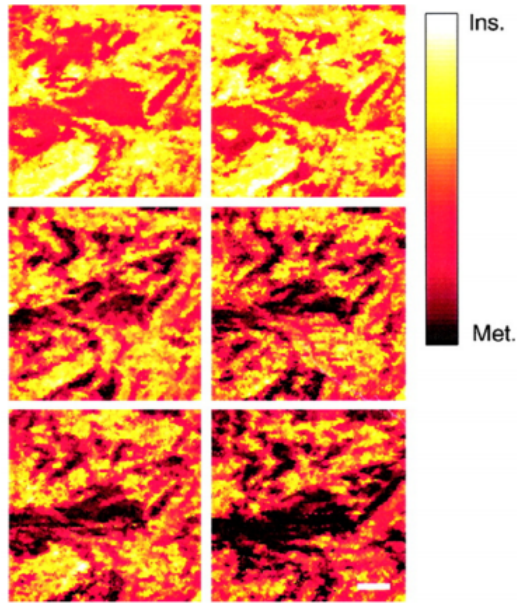


Figura 2.8: Imágenes espectroscópicas tomadas en $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Las regiones oscuras corresponden a regiones metálicas (FM) y las claras a regiones aislantes (no FM).

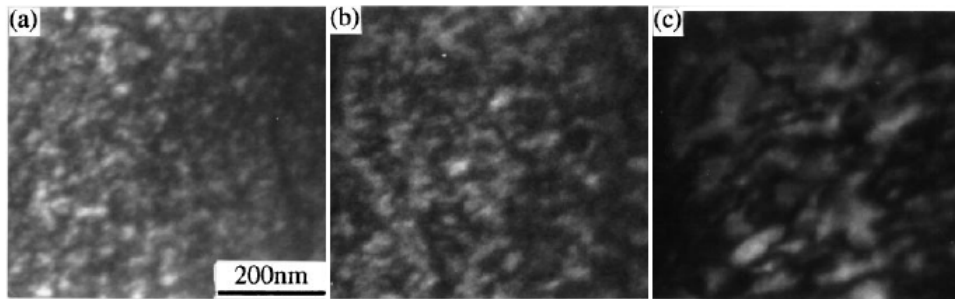


Figura 2.9: (a), (b) y (c) son imágenes de campo oscuro obtenidas al enfriar la muestra $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, pasando por las temperaturas 142, 124 y 95 K respectivamente. A medida que la temperatura baja, los dominios CO con contraste claro crecen en tamaño a costa de los dominios ferromagnéticos CD (charge disordered) con contraste oscuro.

Según el diagrama de fases de Dagotto [22], para $x < 0.5$ el compuesto $LCMO$ es esencialmente FM. Para $x > 0.5$, se han observado dominios nanométricos con diferentes características estructurales [18, 33]. Con estos antecedentes, en el presente trabajo se analizó los efectos de exchange bias en función del dopaje x , con el fin de determinar la existencia de dominios FM nanométricos en la región AF-CO ($x > 0.5$).

3 El fenómeno: Exchange bias

A pesar de que este efecto fue observado por primera vez en 1956 por Meiklejohn y Bean [1], el primer reporte de observación de intercambio anisotrópico en manganitas inhomogéneas corresponde al trabajo de Niebieskikwiat y Salamon [5], publicado en el año 2005. Este estudio se centró en describir el comportamiento anisotrópico unidireccional de la manganita $Pr_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, que como el $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, es parte de la familia de óxidos manganosos inhomogéneos descritos en la sección anterior.

El fenómeno de exchange bias se da en materiales que presentan regiones con diferentes fases magnéticas en contacto, una desordenada antiferromagnética (AF) o paramagnética (PM) y otra ferromagnética. Al coexistir ambas fases en un mismo material existen fronteras entre ellas, en las cuales la interacción de intercambio puede producir efectos considerables. En el caso en que la contribución del intercambio sea significativa, es posible que se produzca una anisotropía magnética unidireccional observable, a la que se denomina exchange bias. La anisotropía magnética se podría describir análogamente a la existencia de un campo magnético interno, por lo que se manifiesta en un corrimiento en los ejes horizontal y vertical de la curva de magnetización $M(H)$, después de que la muestra haya sido enfriada con un campo aplicado $H_{cool} \neq 0$. Este corrimiento está definido por la habilidad del sistema de crear una región de magnetización descompensada (m_i) en la interfase desordenada, al enfriar la muestra con el campo aplicado. En nuestro caso, los dominios FM están inmersos en una matriz AF, generándose la magnetización m_i en la frontera entre ambas fases. La generación de la magnetización interfacial m_i se discute en detalle posteriormente.

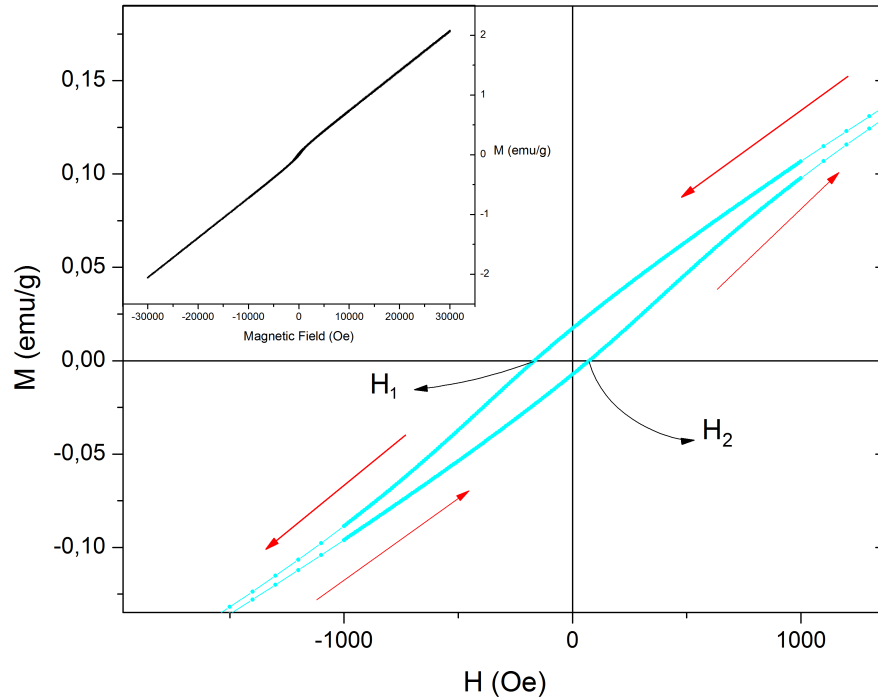


Figura 3.1: M vs. H ($x = 0.58$, $T = 5K$, $H_{cool} = 30 kOe$). En el recuadro se muestra la curva de histéresis completa.

La figura 3.1 indica gráficamente las magnitudes de campo H típicamente utilizadas para la caracterización cuantitativa del EB. En el ciclo de histéresis, a medida que el campo disminuye de su valor máximo de $30 kOe$, la magnetización se vuelve negativa en H_1 , y después de llegar a su valor mínimo (en $H = -30 kOe$) y aumentar se vuelve positiva en H_2 . Para cuantificar los efectos anisotrópicos sobre el sistema, generalmente se usan las magnitudes definidas como $H_E = \frac{H_1+H_2}{2}$ y $H_C = \frac{H_2-H_1}{2}$. H_E es la expresión cuantitativa del campo de exchange bias y representa una medida de la contribución de m_i a la anisotropía unidireccional. H_E corresponde al valor en el cual el centro del ciclo de histéresis ha sido desplazado con respecto a $H = 0$. H_C es el campo coercitivo, que es una medida de la anisotropía magnética total de la fase FM, que no sólo incluye la anisotropía generada por la interfase desordenada, sino también otros términos como la anisotropía de forma, la magnetocristalina, etc.

Para observar los efectos anisotrópicos en la curva de histéresis, las muestras se enfrían previamente con un campo aplicado H_{cool} . Al disminuir la temperatura se busca enfriar al sistema por debajo de la temperatura de Neel T_N de la región AF, de manera que sea capaz de generar

una superficie desordenada con magnetización m_i . Si para las temperaturas de transición de las distintas fases existentes, se cumple que la temperatura de transición de los dominios FM (T_C) es mayor que la de la fase AF, es decir $T_C > T_N$ es posible entonces observar efectos anisotrópicos en las mediciones. Esto se da debido a que, cuando la temperatura T se encuentra por debajo de T_C y por encima de T_N , la superficie desordenada que envuelve a una región FM adquiere un momento magnético neto m_i , inducido por la interacción de intercambio con la región FM (paralela a la dirección de H_{cool}).

Mediante la aproximación de considerar que el i –ésimo espín \vec{s}_i de la interfase interactúa únicamente con un espín \vec{s}_j de la burbuja FM que encierra (interacción uno a uno), la energía en la frontera de fases corresponde a la expresión en 3.1.

$$\mathcal{H}_{Ex} = - \sum_i J_{Ex} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (3.1)$$

La magnitud de la interacción entre regiones está dada por la integral de intercambio J_{Ex} . Los momentos magnéticos de la interfase (m_i) están caracterizados por una energía de anclaje que los mantiene en su respectiva dirección, y que al ser generada por el desorden resulta ser bastante alta comparada con la energía de Zeeman y con la energía térmica. Por esta razón, por debajo de la temperatura de transición de fases (T_N), la energía térmica es incapaz de superar el anclaje por lo que al retirar el campo H perdura el momento interfacial m_i . Como indica la figura 3.2 b), la interacción de la región FM con la superficie desordenada en la interfase introduce una energía de anisotropía adicional en estas pequeñas zonas FM, favoreciendo su anclaje en la dirección del campo de enfriamiento H_{cool} . En la figura 3.3, se muestra un esquema (puramente explicativo) del efecto EB en las burbujas FM. Consecuentemente al medir el ciclo de histéresis, el intercambio entre m_i y las burbujas FM se traduce en un corrimiento en la curva, en comparación a un enfriamiento sin campo aplicado. Cabe mencionar que con cada ciclado de campo magnético que se realiza sobre la muestra enfriada con un H_{cool} , eventualmente se pierde un poco la anisotropía unidireccional. Este proceso se denomina “training effect”, y a través de él se concluye que la magnetización m_i está en un estado metaestable [41].

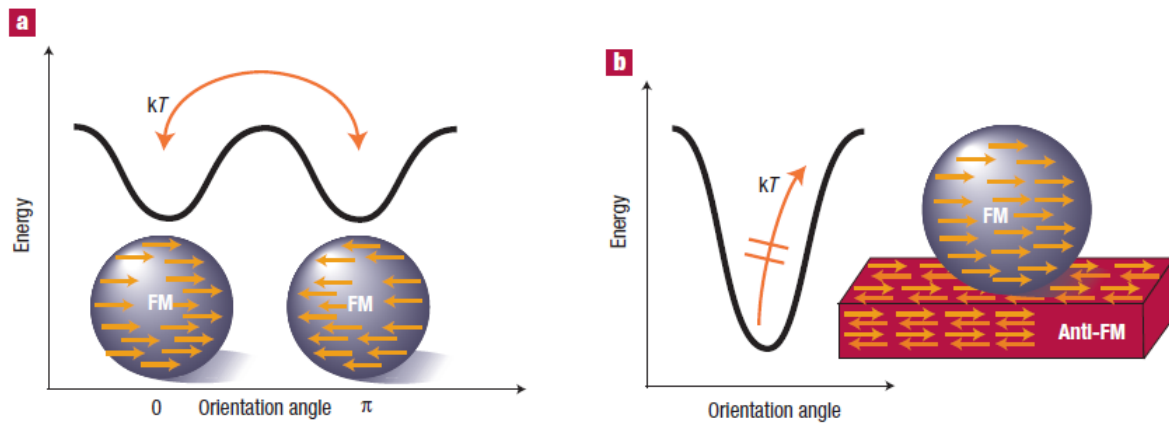


Figura 3.2: a) Partícula superparamagnética. b) Aumento de la estabilidad térmica debido a la interacción de superficie. Figura extraída de la referencia [42].

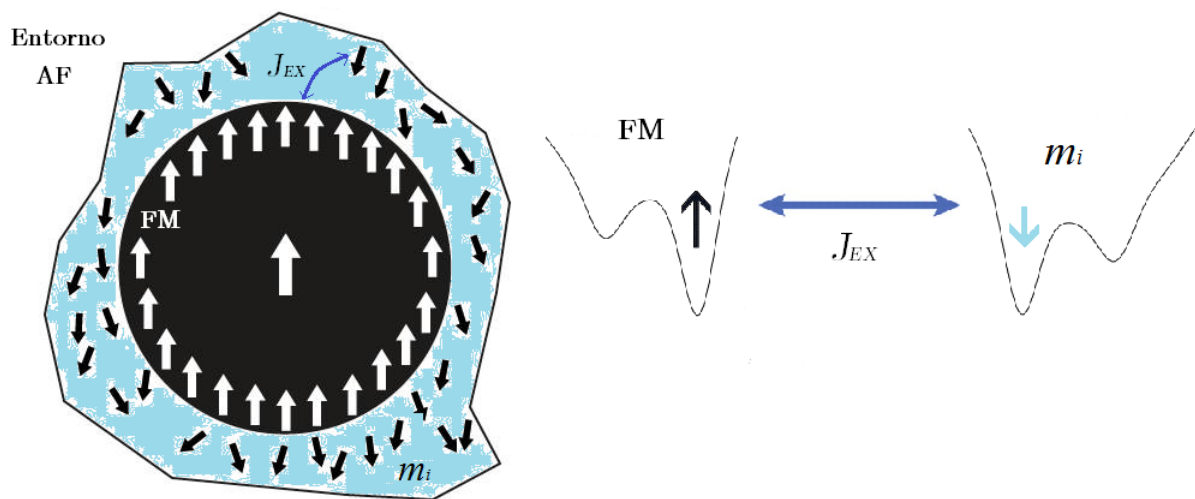


Figura 3.3: Esquema de la disposición de la región m_i alrededor de una zona FM, y de la anisotropía unidireccional generada por J_{EX} . En este caso $J_{EX} < 0$.

3.1 Anisotropía unidireccional de intercambio: H_E

El campo de EB es usualmente interpretado como un balance entre la energía de Zeeman de las burbujas FM y la energía de superficie debido a la interacción de intercambio en la interfase. La energía de Zeeman refiere a la energía potencial de un cuerpo magnetizado sometido a un campo magnético externo. Así, según el trabajo de Niebieskikwiat y Salamon [5], la expresión para H_E está dada por:

$$N_v g \mu_B H_E = -N_i J_{Ex} \frac{m_i}{g \mu_B} \quad (3.2)$$

donde N_v y N_i representan el número de espines en el volumen FM y en la superficie, respectivamente; $g \approx 2$ es el factor giromagnético y μ_B es el magnetón de Bohr. El lado izquierdo de la ecuación representa la energía de Zeeman mencionada, y el derecho la energía de superficie en la que el factor $\frac{m_i}{g \mu_B}$ denota el valor efectivo promedio de los espines interfaciales. De esta manera,

$$H_E = -J_{Ex} \frac{N_i}{N_v} \frac{m_i}{(g \mu_B)^2} \quad (3.3)$$

En la ecuación 3.3 se observa que el corrimiento de EB depende de la relación superficie-volumen de las burbujas FM, $\frac{N_i}{N_v}$. Este factor, concuerda con los estudios realizados en multicapas FM-AF. En estos, N_i está dado por A/b^2 , donde A es el área de la película delgada y b el parámetro de red en el plano; y N_v está dado por $t_f A/ab^2$ donde t_f es el ancho de la capa FM y a el parámetro de red en la dirección perpendicular a los planos de las capas. De esta manera $H_E \propto N_i/N_v \propto a/t_f$, recuperándose la expresión usual para bicapas FM-AF [5, 1, 40].

4 Motivación

El objetivo principal de este estudio es determinar el comportamiento magnético de las muestras de *LCMO* observando los ciclos de histéresis. Para el tipo de compuestos *LCMO*, se puede determinar la existencia de dominios mediante técnicas de microscopía, mostradas con resultados tales como en las figuras 2.8 y 2.9. Si bien esto permite un reconocimiento de características estructurales de la muestra, el análisis del comportamiento y las propiedades magnéticas pueden ser estudiadas cuantitativa y cualitativamente a través de la observación de EB. De esta manera, este análisis representa una técnica útil para determinar el tipo de dominios magnéticos presentes en *LCMO*, para encontrar las temperaturas en las que se dan las transiciones de fase y para determinar la presencia de pequeños dominios FM dentro de la fase AFM (y su respectiva interacción).

En la sección 3.1 se discutió que una condición para que el fenómeno de exchange bias se observe, es que la superficie que genera una magnetización descompensada en la región AF sea de

un tamaño considerable comparado con el volumen FM (relación $\frac{N_i}{N_v}$). Por esta razón, al analizar los corrimientos es posible obtener información útil para determinar el estado fundamental del sistema (FM o AF) en función del dopaje. El particular interés que se tiene sobre el estudio de la muestra $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$ se justifica posteriormente en base a los resultados mostrados en el capítulo 6. A partir del estudio intensivo de su comportamiento magnético se busca obtener información de los efectos de anisotropía en función de x .

Posibles aplicaciones prácticas de este estudio incluyen imanes permanentes, medios de grabación magnética o estabilizadores de dominios en dispositivos de grabación basados en magnetoresistencia anisotrópica. Dado que la anisotropía genera una estabilidad frente a la energía térmica, este fenómeno también puede ser utilizado para reducir el tamaño de dispositivos de grabación.

5 Detalles experimentales

5.1 Preparación de las muestras

Como se mencionó antes, la fórmula del compuesto general estudiado corresponde a $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. En total se prepararon 6 muestras con los dopajes $x = 0.5, 0.58, 0.66, 0.72, 0.77$ y 0.80 ; en la Universidad de Illinois por Darío Niebieskikwiat. Éstas fueron elaboradas a partir de CO_3Ca , La_2O_3 y MnO , por la ruta de descomposición de nitratos, que usualmente provee una gran homogeneidad de composición. Por este método, las cantidades estequiométricas adecuadas de los materiales de partida fueron disueltas en ácido nítrico. Luego, al mismo tiempo que fue mezclado, este “líquido de iones” fue lentamente evaporado a $70^\circ C$ hasta obtener un polvo precursor que es una mezcla de nitratos. Este polvo fue luego tratado durante 16 horas a $800^\circ C$ en aire, para descomponer los nitratos y comenzar a formar la fase de la perovskita. Después de esto, el polvo fue comprimido con una presión de 1400 kg/cm^2 en forma de pastillas de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor para darle el tratamiento final. En este tratamiento, las pastillas fueron llevadas lentamente desde temperatura ambiente hasta $1500^\circ C$ en aire, fueron dejadas en esta temperatura durante 24 horas, y luego fueron enfriadas lentamente hasta $800^\circ C$. Este enfriamiento lento asegura una correcta oxigenación de las muestras. Posteriormente, las pastillas fueron rápidamente retiradas del horno y enfriadas a temperatura ambiente. Las muestras así obtenidas son

policristales densos, con un tamaño de grano de aproximadamente $2 - 7\mu m$. A modo de ejemplo, en la figura 5.1 se muestra una imagen del compuesto $x = 0.77$, obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los análisis semicuantitativos realizados mediante espectrometría EDS (energy dispersive spectroscopy) muestran que la composición química de las muestras no tiene desviaciones apreciables respecto de la composición estequiométrica nominal. Es útil aclarar que dentro de la resolución espacial del experimento ($\sim 1\mu m$) se ha comprobado que la composición química es homogénea. Todas las muestras fueron además caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) a temperatura ambiente y se observó que son de alta calidad sin mostrar la presencia de impurezas.

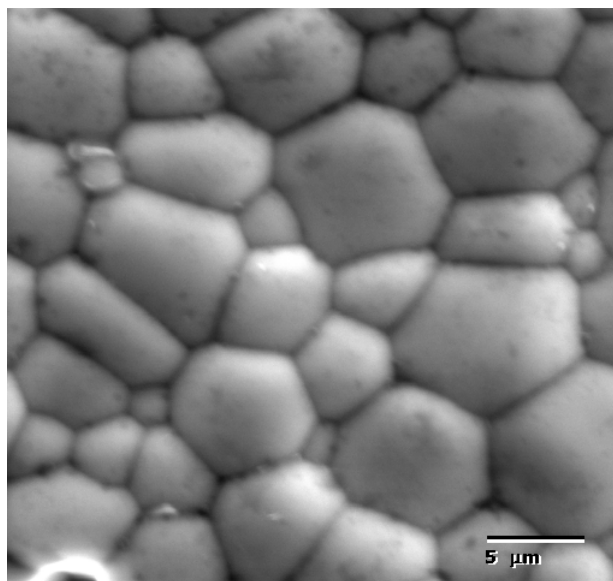


Figura 5.1: Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) para el compuesto $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$. Se observan los granos cristalinos de un tamaño aproximado entre $2 - 7\mu m$.

5.2 Instrumentación

Para la obtención de datos de magnetización se utilizó un VSM (vibrating sample magnetometer) comercial, perteneciente al Laboratorio de Física del Estado Sólido de la Universidad San Francisco de Quito. El funcionamiento corresponde a un rápido y sensible magnetómetro DC. El proceso de medición consiste en la oscilación de la muestra cerca de una bobina de detección la cual registra el cambio de voltaje inducido. Mediante el uso de un gradiómetro, una amplitud de

oscilación de $1 - 3 \text{ mm}$, y una frecuencia de 40 Hz , el sistema es capaz de registrar cambios en la magnetización de hasta 10^{-6} emu . Como se observa posteriormente en los resultados, este valor está aproximadamente un orden de magnitud por debajo del rango de valores de magnetización obtenidos, considerando que las masas utilizadas están alrededor de 50 mg . Para tener una idea de la sensibilidad del equipo, se puede comparar su límite de registro con la magnetización de saturación del hierro que es de 0.2176 emu/mg [43]. Los límites de operación del VSM utilizado son 50 K para el mínimo de temperatura y 30 kOe para el campo magnético máximo. Para enfriar las muestras se utilizaron estos valores límites [44].

5.3 Procedimiento y obtención de mediciones

El análisis de exchange bias en *LCMO* se realizó a través de la observación de diferentes ciclos de histéresis. Éstos se obtienen al medir la magnetización de la muestra mientras que H varía cíclicamente. Para cada dopaje x se obtuvieron tres ciclos de histéresis correspondientes a diferentes campos de enfriamiento H_{cool} . Inicialmente, el enfriamiento de la muestra se realizó desde 300 K hasta 50 K con $H_{cool} = 0 \text{ Oe}$ (Zero Field Cooling, ZFC) con el fin de tener una referencia en la que no exista un efecto unidireccional de anisotropía (o que en el caso de que exista, no sea EB). Posteriormente, se llevó la T hasta el valor deseado de medición y se midió la magnetización M variando H desde un valor nulo hasta 30 kOe , de este valor bajó a -30 kOe para nuevamente subir a 30 kOe obteniendo un ciclo de histéresis completo. Luego, para medir los efectos de anisotropía se repitió el proceso pero con $H_{cool} = 30 \text{ kOe}$ (Field Cooling, FC). De esta manera, al comparar ambas curvas se pudieron observar los efectos de la anisotropía unidireccional.

A manera de comprobación, con el fin de asegurar que los desplazamientos obtenidos en los resultados se deben a EB, se realizó también la medición enfriando con $H_{cool} = -30 \text{ kOe}$, esperando que el desplazamiento tenga la misma magnitud pero de signo opuesto. En la figura 5.2 se observa un corrimiento típico para un compuesto *LCMO* con efecto de exchange bias significativo, mostrando las curvas respectivas para los diferentes enfriamientos y las magnitudes a tomar en cuenta. Para todos los dopajes, se calcularon las magnitudes M_E y M_C (definidas posteriormente), y para la muestra correspondiente a $x = 0.77$, se las analizó como función de la temperatura (T) de la medición.

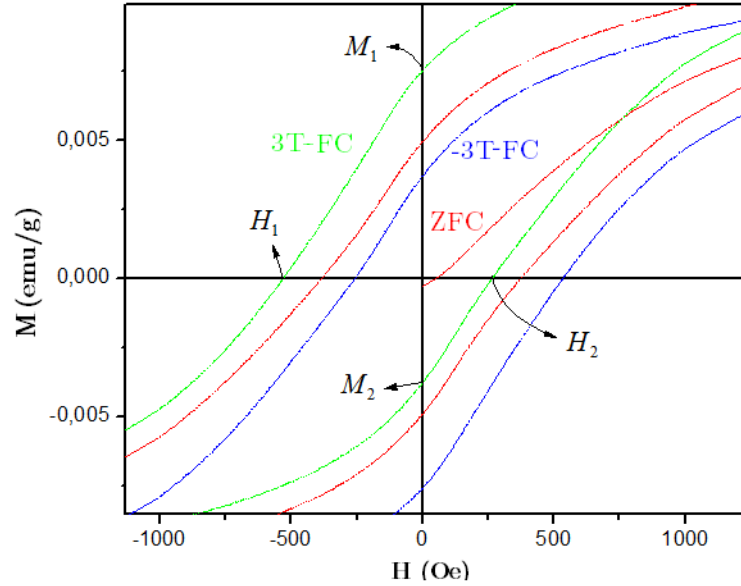


Figura 5.2: Ciclos de histéresis para $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$. Se observa la simetría entre el corrimiento mostrado para la curva correspondiente a $H_{cool} = 30 kOe$ (3T-FC en verde) y la de $H_{cool} = -30 kOe$ (-3T-FC en azul). Se observa además que la curva ZFC no presenta corrimiento horizontal, pero sí tiene un pequeño valor de M para $H = 0$ producto de efectos del equipo.

Para identificar las transiciones de fase, se obtuvieron las curvas de M versus T enfriando las muestras hasta $T_{min} = 50K$ sin campo aplicado (ZFC). Una vez en este estado se aplicó un campo pequeño, $H = 50 Oe$, y se midió la magnetización en función de la temperatura, desde $50K$ hasta $320K$. Luego, se midió la magnetización enfriando hasta el estado inicial, con el campo de $50 Oe$ aplicado (FC), y se volvió a medir M entre $50K$ hasta $320K$, con el fin de observar la diferencia entre las curvas FC y ZFC. Al comparar cuantitativamente los diferentes procesos que se dan sobre la curva $M vs. T$, se encontraron las temperaturas de transición para las fases magnéticas de las muestras *LCMO*.

5.4 Efecto de ciclo menor (Minor loop effect)

En el caso de compuestos nanocristalinos, aleaciones y óxidos, la magnetización a campos magnéticos altos ($H > 50 kOe$) a menudo no se logra saturar en la muestra. En particular, materiales que involucran fases magnéticas desordenadas, o sistemas con una anisotropía grande (como compuestos FM) no muestran ni siquiera una tendencia de saturación para $H > 50 kOe$. Por lo tanto,

se debe tomar esto en cuenta al momento de obtener el ciclo de histéresis magnética ya que el campo magnético máximo (H_{max}) es crucial para la investigación de efectos EB. Si H_{max} no tiene la magnitud suficiente para saturar la muestra, se producen desplazamientos en el ciclo de histéresis, atribuidos únicamente a la irreversibilidad de los procesos de magnetización. Con el fin de evitar este desplazamiento que no tiene relación física con la anisotropía unidireccional, denominado “minor loop effect”, se debe escoger H_{max} de manera que $H_{max} > H_S$ donde H_S es el campo de saturación del sistema, en el cual la componente FM se satura. En las curvas $M vs. H$ que se muestran posteriormente en la sección 6.2, se observa que en nuestro caso no hay efecto de ciclo menor.

5.5 Caracterización de EB por M_E

Para sistemas que se encuentran en una fase AF la curva $M vs. H$ es lineal y tiene una remanencia nula. Así, la coercitividad y el corrimiento en el ciclo serían despreciables si no existieran dominios FM dentro de la muestra. Por esta razón, se analiza únicamente a las burbujas FM, restando la contribución lineal de la región AF a la magnetización en las curvas $M vs. H$. Consecuentemente, la utilización de los valores H_1 y H_2 (mostrados en la figura 3.1), que dependen del valor de la susceptibilidad utilizada para sustraer el aporte AF, dificulta una determinación precisa de H_E y H_C . De esta manera, es conveniente usar las magnetizaciones de remanencia M_1 (campo disminuyendo) y M_2 (campo aumentando) para la caracterización del fenómeno (mostradas en la figura 5.3), ya que para $H = 0$ los valores del eje vertical (remanencia) no se ven afectados por la contribución de la fase AF. Específicamente, se utilizan las magnitudes $M_C = \frac{M_1 - M_2}{2}$ y $M_E = \frac{M_1 + M_2}{2}$. M_C es una medida de H_C , es decir de la anisotropía magnética total de las regiones FM, mientras que M_E indica la anisotropía uniaxial generada por el exchange bias.

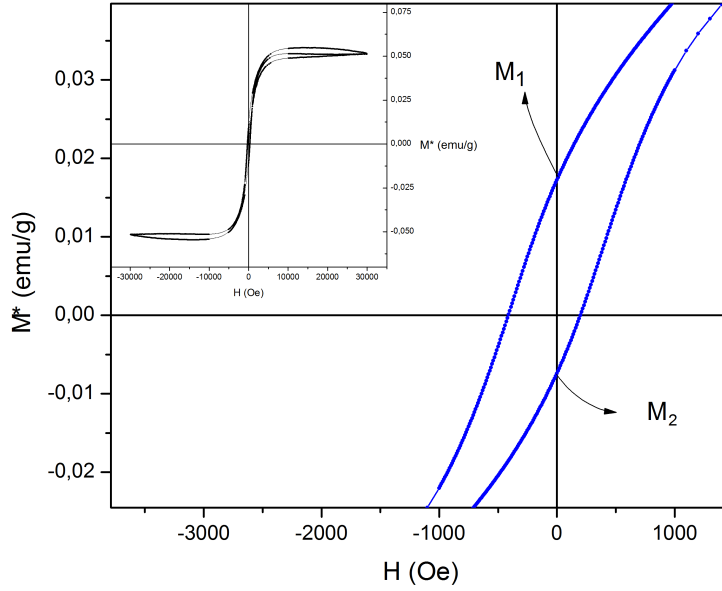


Figura 5.3: Curva M^* vs. H , donde M^* es la magnetización después de sustraer la contribución de la fase AF ($x = 0.8$, $T = 50K$, $H_{cool} = 30 kOe$). En el recuadro se muestra la curva de histéresis completa.

Dado que generalmente la caracterización de EB se cuantifica por H_E , es necesario determinar que relación tiene esta magnitud con M_E . Siguiendo el desarrollo realizado en la referencia [5], la frecuencia de cambio ν_+ (ν_-) de dirección de los espines mientras el campo magnético aumenta (disminuye) desde $-M_S$ (M_S) hasta $H = 0$, se escribe como:

$$\nu_{\pm} = \nu_0 \exp(-U_{\pm}/k_B T) \quad (5.1)$$

donde ν_0 es una frecuencia característica de rotación de dominios y U_{\pm} es la barrera de energía para la rotación del momento magnético de la región FM de $-\mu$ a $+\mu$ (y de $+\mu$ a $-\mu$), como se muestra en la figura 3.2b). Los momentos magnéticos cambiando por activación térmica sobre la barrera KV (donde K es la constante de anisotropía y V el volumen de las partículas), son afectados por la asimetría generada por H_E . De esta manera se tiene

$$U_{\pm} \approx KV \pm \mu H_E \quad (5.2)$$

donde μ es el momento magnético de las regiones FM. En la sección 6.2, se mostrará que para todos los dopajes $H_E < 0$, de manera que se comprueba que la anisotropía unidireccional favorece energéticamente la alineación de las partículas magnéticas en la dirección del campo aplicado H_{cool} (debido a que $U_+ < U_-$). Con estas consideraciones, se tiene que $M_1 \approx M_S - M_S \times \nu_- \tau$ y $M_2 \approx -M_S + M_S \times \nu_+ \tau$, de donde se obtiene

$$M_E \approx M_S(\nu_+ - \nu_-)\tau \quad (5.3)$$

Incluyendo las expresiones en 5.1 y 5.2, se obtiene [5]:

$$M_E \approx -2M_S\nu_0\tau e^{-KV/k_B T} \sinh(\mu H_E/k_B T) \quad (5.4)$$

Finalmente, para energías magnéticas bajas ($\mu H_E < k_B T$) se utiliza la aproximación $\sinh(\mu H_E/k_B T) \sim \mu H_E/k_B T$, por lo que

$$\frac{M_E}{M_S} \propto -H_E \quad (5.5)$$

validando el uso de M_E como una medida para caracterizar los corrimientos de exchange bias.

6 Exchange bias en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

6.1 Magnetización *vs.* Temperatura

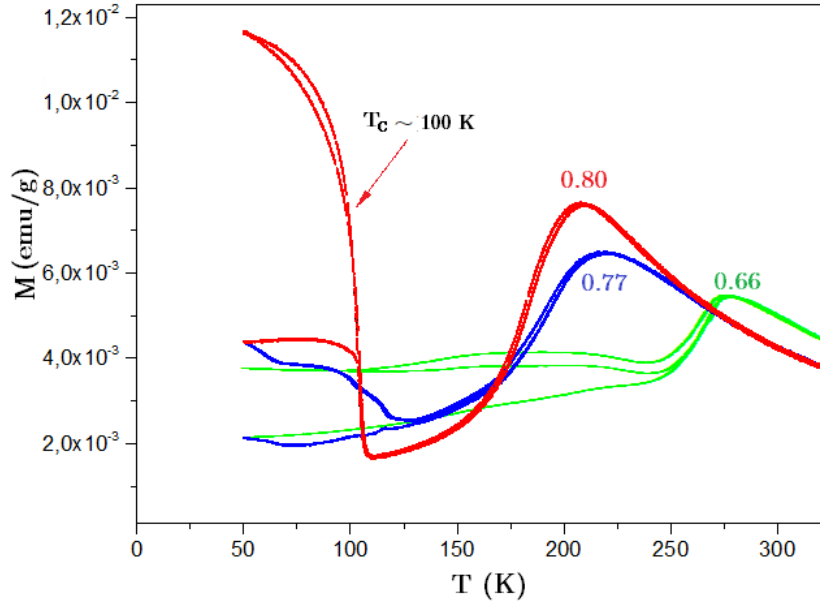


Figura 6.1: Ciclos M *vs.* T con $H = 50 Oe$. Se muestran las curvas para $x = 0.66$; 0.77 ; 0.80 .

En la figura 6.1 se muestran las curvas M *vs.* T de tres muestras diferentes, medidas en procesos ZFC y FC. En éstas, se observa un pico a temperaturas entre $\sim 200 - 250 K$, que corresponde a la temperatura T_{CO} en la que se da una transición de orden de carga. Esta transición consiste en la localización espacial de electrones e_g pertenecientes a los iones Mn^{3+} . Esta localización electrónica ocasiona que la interacción de súper-intercambio determine correlaciones AF de corto alcance, aún cuando todavía no se alcanza la temperatura de Neel T_N en la que se produce la transición al estado AF de bajas temperaturas [45]. De esta manera, se explica la disminución de la magnetización en un rango considerable de temperaturas por debajo de T_{CO} , pero aún por encima de T_N ($\sim 140 - 170 K$) como se observa en el diagrama de fases de la figura 2.7. Para $T > T_{CO}$ la disminución de la magnetización es la esperada en la fase paramagnética. Así, el pico de magnetización puede ser designado a la temperatura de transición de orden de carga, T_{CO} . En la tabla 2, se indican los valores observados para T_{CO} en cada dopaje. En concordancia con el diagrama de fases, se observa en la tabla 2 que la T_{CO} máxima corresponde a un dopaje cercano

a $x = 2/3$, indicando que para este dopaje también se espera que tanto la fase de orden de carga como el estado AF tengan su máxima estabilidad.

Tabla 2: Temperaturas de transición a la fase de ordenamiento de carga para los diferentes dopajes estudiados.

x	$T_{CO} (K)$
0.50	205
0.58	261
0.66	276
0.72	258
0.77	219
0.80	209

En diagramas de fase donde se estudia el rango completo del dopaje x para $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [22], se observa que en el valor $x = 0.5$ se da un cambio en las propiedades físicas de este compuesto. Para dopajes $x < 0.5$, el volumen mayoritario del material está en una fase FM, mientras que para $x > 0.5$ está en una fase AF-CO. La gráfica $M vs. T$ para el $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ difiere de la forma de las demás, mostrando una irreversibilidad muy marcada, como se indica en la figura 6.2. Esto se debe a que este dopaje se encuentra precisamente en el límite de los dos comportamientos, por lo que presenta fases metaestables muy marcadas. Al disminuir T , en $\sim 220 K$ aparece una importante fase FM típica de $x < 0.5$. Por debajo de $T \sim 130 K$, ésta desaparece (se hace AF) y al subir T preserva esta fase AF típica de $x > 0.5$.

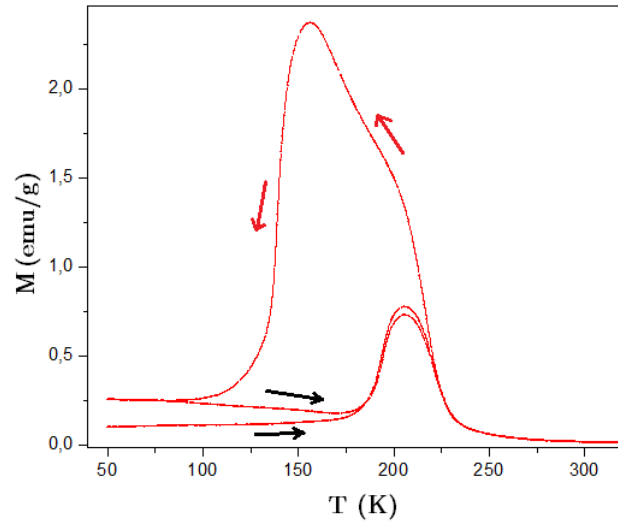


Figura 6.2: Curva $M vs. T$ para $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

Mediante los resultados obtenidos en esta sección, es posible clasificar el comportamiento magnético de cada muestra, observando que concuerdan con la literatura a la que pertenecen los diagramas de fases. Además, estos datos se utilizan posteriormente para comparar y analizar M_E y M_C en las distintas muestras. Como se verá posteriormente, al conocerse el valor de T_{CO} para todas las muestras, es posible determinar una relación entre la temperatura de activación de la anisotropía unidireccional EB y el ordenamiento de carga para los casos estudiados.

6.2 Análisis general de las magnitudes M_E y M_C

En la presente sección se muestran y analizan las magnitudes del corrimiento vertical M_E , así como las de las medidas de la coercitividad en el mismo eje, M_C . Siguiendo el procedimiento descrito en 5.5, en los gráficos de la figura 6.3 se muestran las curvas de histéresis restadas la componente lineal AF (M^* vs. H) para $La_{0.28}Ca_{0.72}MnO_3$ (a) y $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$ (b) para $T = 50 K$. Estas curvas presentan efectos de anisotropía unidireccional (EB) por la acción de H_{cool} , como se describió en la sección 5.3. También se observa que las curvas de magnetización se saturan con campos superiores a $\sim 2 kOe$ por lo que el efecto de ciclo menor no representa un problema para la medición, siendo posible atribuir los corrimientos al efecto de EB.

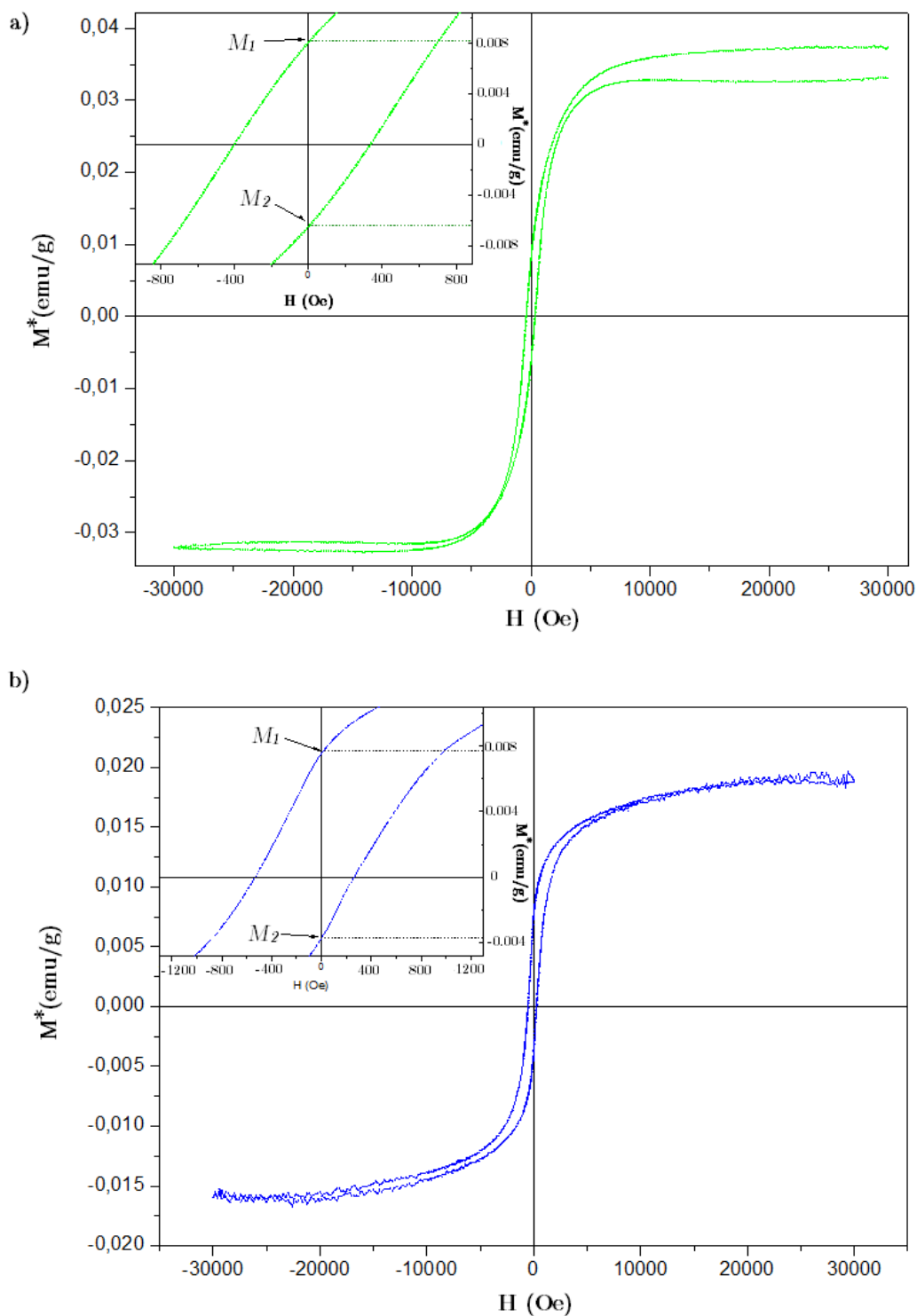


Figura 6.3: Ciclos de histéresis M vs. H para a) $La_{0.28}Ca_{0.72}MnO_3$ y b) $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$. En los recuadros se amplían las gráficas cerca de los cortes verticales de las curvas, con el fin de visualizar los valores utilizados para determinar M_E y M_C .

A pesar de el corrimiento horizontal H_E no es de interés para este trabajo, es notable observar que debido a la forma de la curva en la figura 6.3 b) se puede estimar un valor para esta magnitud. En ésta se evidencia que $H_E \sim 160 Oe$, lo que coincide con los valores típicos para corrimientos horizontales de sistemas en los que se observa EB, como por ejemplo en la ref. [17].

La figura 6.4 muestra la curva $M vs. H$ para $x = 0.5$ medida a $T = 50 K$. En este dopaje, si bien se tiene también un corrimiento de la curva $M vs. H$, este se debe a factores diferentes. Este ciclo de histéresis muestra que luego de enfriar con $H = 30 kOe$, M_s permanece con un valor muy grande en comparación a los demás puntos de la curva. Al bajar de $\sim 25 kOe$, M baja rápidamente y al volver al campo de saturación inicial, M_s decrece cerca de un 40% de su valor inicial. A partir de esto se concluye que un porcentaje considerable del volumen FM se congeló en un estado metaestable al enfriar con el campo aplicado. Al ciclar H , este volumen FM disminuye generando un corrimiento vertical, que no tiene relación física con EB. Esta metaestabilidad es la misma que genera la irreversibilidad en la curva $M vs. T$, mostrada en la figura 6.2. Por esta razón, la muestra correspondiente a $x = 0.5$ se excluyó para el análisis de exchange bias.

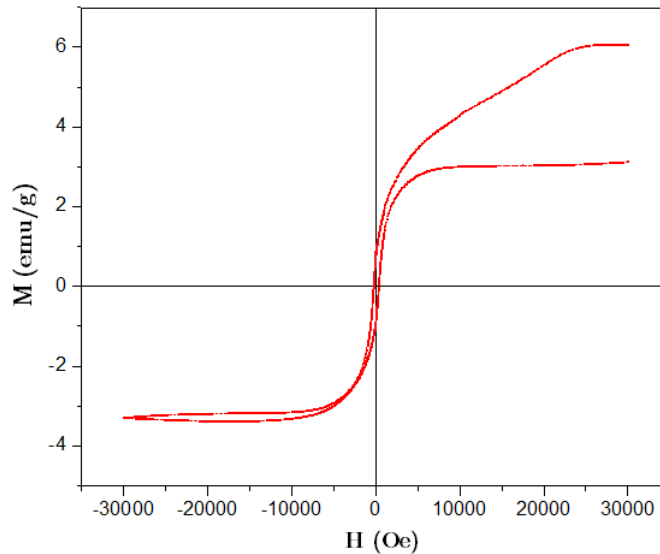


Figura 6.4: Ciclo de histéresis para $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. Como se observa, incluso para $H = H_{max}$ la magnetización de la muestra no llega a estar saturada.

En la figura 6.5, donde se muestra $M_E vs. x$, se observa la existencia de un mínimo local para M_E en $x = 2/3$. Dado que en $x = 0.77$ el corrimiento en la magnetización vuelve a incrementarse,

se concluye que en el mínimo de $x = 2/3$ los dominios FM casi desaparecen, y reaparecen para dopajes mayores. Esto tiene correlación directa con el análisis $M vs. T$, en donde se observó que la fase AF tiene la máxima estabilidad alrededor de $x = 2/3$, por lo que se concluye que para este dopaje el sistema casi no permite formar dominios FM. En $x = 0.80$, los efectos de anisotropía de exchange bias desaparecen. La figura 6.1 muestra que en este dopaje hay una fase FM de largo alcance debajo de $T_C \sim 100 K$. Por esta razón, se concluye que para este dopaje los volúmenes ferromagnéticos son demasiado grandes de manera que los efectos de superficie son despreciables. Considerando las expresiones 3.3 y 5.5, se obtiene que:

$$|M_E| \propto |H_E| \propto \frac{N_i}{N_v} \propto \frac{1}{D} \quad (6.1)$$

donde D es el diámetro de la burbuja FM. De esta manera, se observa que si la región FM tiene un volumen grande los efectos de EB tienden a ser nulos.

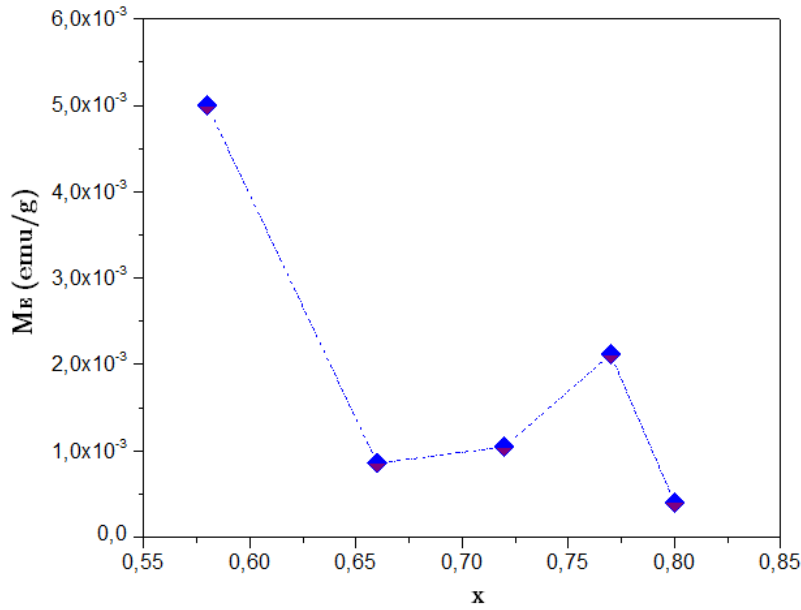


Figura 6.5: Corrimiento vertical M_E de las curvas de histéresis, en función de los distintos dopajes de Ca (x).

En la figura 6.6, se muestra $M_C vs. x$, observándose nuevamente un mínimo intermedio en $x = 0.72$. Nuevamente, se concluye que en esta zona de dopaje, alrededor de $2/3$, las burbujas FM son muy escasas en comparación a las demás muestras. Como se mencionó, el efecto exchange

bias depende de la relación superficie-volumen de los pequeños dominios FM, pero también M_E y M_C dependen del número de estas burbujas ($\propto M_s$). Este segundo resultado tiene concordancia con la conclusión de considerar que para estos dopajes M_E exhibe valores bajos por la ausencia de dominios FM, inhibidos por la estabilidad de la fase CO-AF.

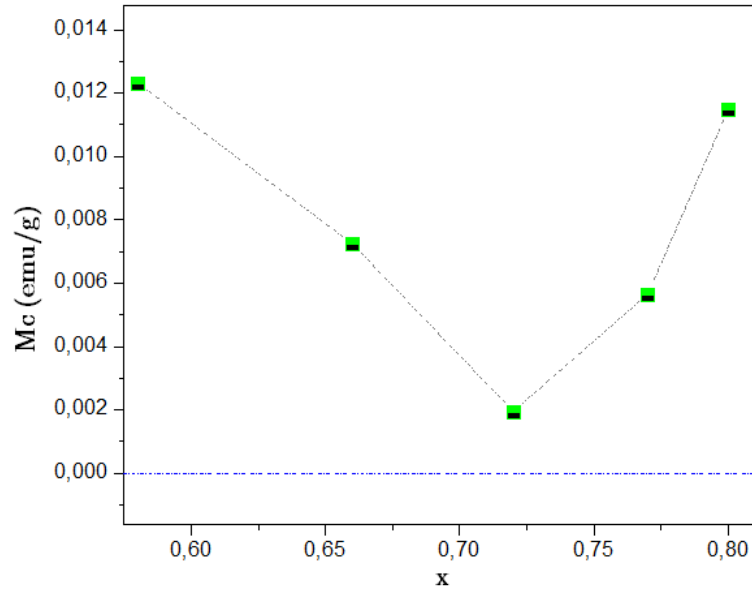


Figura 6.6: M_C en función de los distintos dopajes de Ca (x). En el recuadro se muestra un acercamiento para las muestras con dopajes mayores al 55%, debido a que la gran magnitud de $M_C(x = 0.55)$ impide observar el comportamiento de las variaciones para las demás muestras.

6.3 $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$

Una vez comprendidos los resultados de M_E vs. x , se decidió estudiar la muestra con dopaje $x = 0.77$ porque M_E sufre un incremento desde el mínimo en $x = 2/3$, y para $x = 4/5$ M_E cae nuevamente hasta un valor cercano al cero. Esto implica que desde $x = 2/3$ hasta $x = 4/5$ la fase FM se incrementa, siendo $x = 0.77$ un estado intermedio con presencia de pequeños dominios FM. Además, la presencia de un EB apreciable indica la interacción de los dominios FM con un entorno AF aún estable. Esto hace del dopaje $x = 0.77$ la muestra ideal para estudiar los efectos de anisotropía (exchange bias y coercitividad) en función de la temperatura.

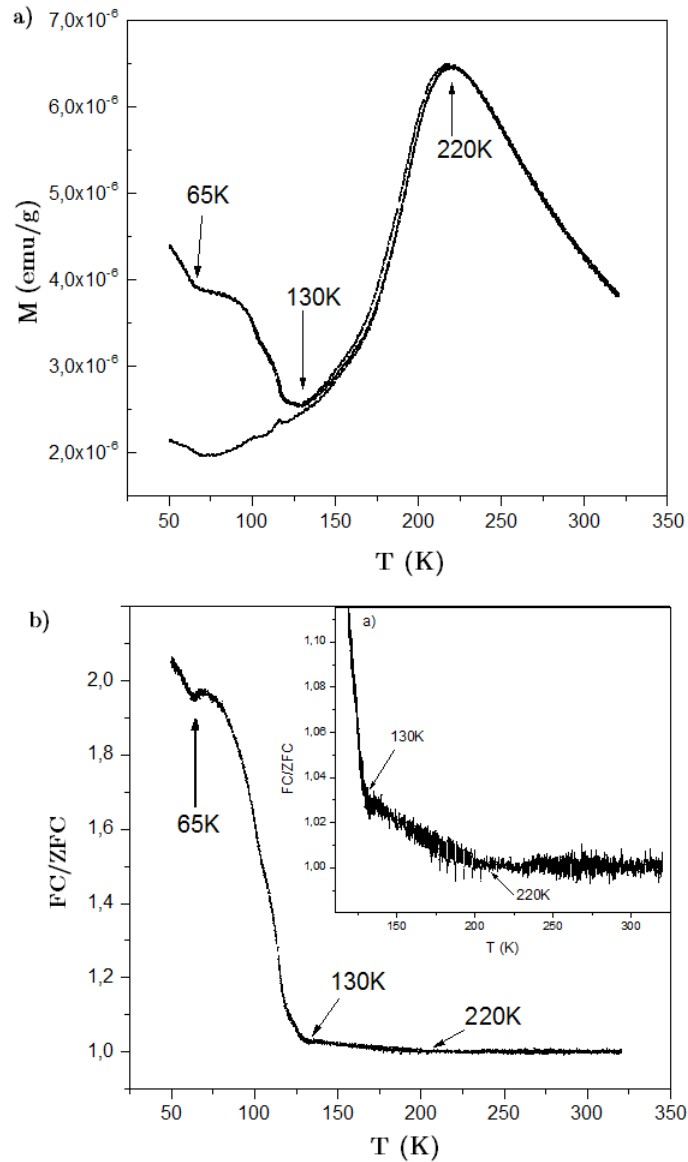


Figura 6.7: Relación entre la magnetización medida en función de temperatura, para el caso $H_{cool} = 0$ (ZFC) y $H_{cool} = 50$ Oe (FC). En el recuadro, se muestra el ciclo completo M vs. T para $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$

En la figura 6.7 se muestran las curvas M vs. T , medidas en procesos ZFC y FC. Con estos datos se obtuvieron temperaturas características del sistema, y para hacerlas más visibles, en la figura 6.7b) se muestra el cociente M_{FC}/M_{ZFC} vs. T . En $T \sim 220$ K se observa un claro quiebre en este cociente, debido a la transición de orden de carga (también visible en el pico de magnetización). La transición al estado AF, determinada por T_N , usualmente no es visible en una curva M vs. T debido al pequeño cambio que implica desde el punto de vista del orden

magnético al encontrarse en la fase CO. Sin embargo, mediante difracción de neutrones en polvos Pissas y Kallias determinaron una $T_N \approx 185 K$ [39], debajo de la cual se encuentra el orden AF como se ilustra en el diagrama de fases de la figura 2.7.

Decreciendo aún más la temperatura, en $T_o \approx 130 K$ la curva M_{FC}/M_{ZFC} vs. T muestra otro quiebre, indicando algún cambio magnético en la muestra. Como se discute a continuación, estas dos últimas características mencionadas (en $185 K$ y $130 K$) tienen particularidades que se relacionan íntimamente con la complejidad de fases en manganitas.

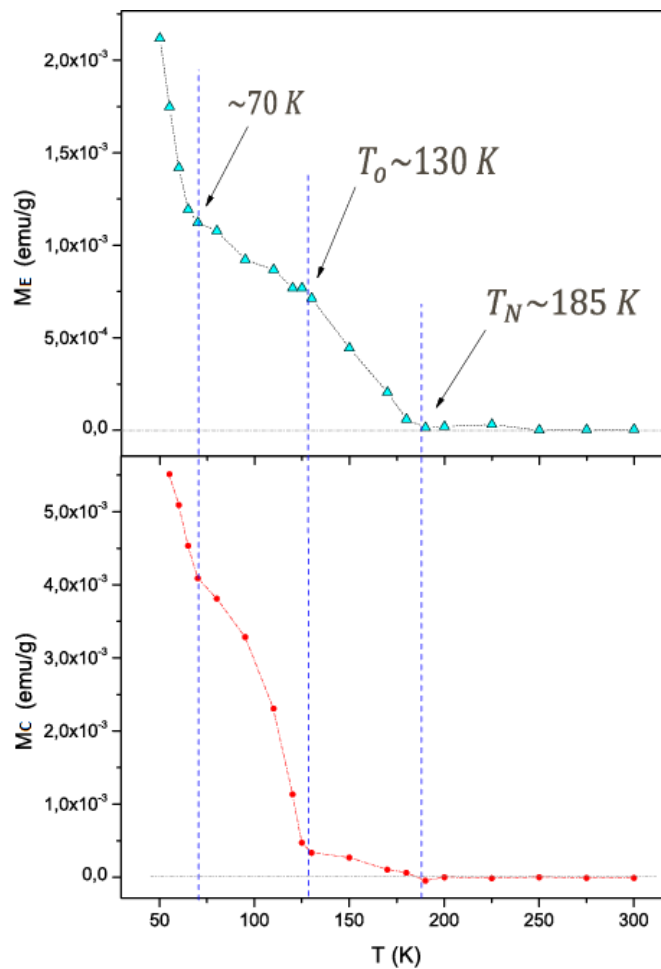


Figura 6.8: M_E (a) y M_C (b) en función de la temperatura T para $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$

En las figuras 6.8 a) y b) se presentan el corrimiento M_E y la coercitividad M_C en función de la temperatura, para $x = 0.77$. La aparición de valores distintos de cero para M_E y M_C se da desde $T_N \approx 185 K$, que coincide notablemente con las mediciones de difracción de neutrones de

Pissas y Kallias [39]. Sin embargo, esta T_N no corresponde a la temperatura de transición de la fase ortorrómbica CO, sino a otra fase estructural adicional monoclinica. Esta fase está asociada a una configuración AF tipo C, la que presenta una tendencia a crear inestabilidades FM por las interacciones de doble intercambio [33]. La existencia de esta fase fue observada mediante TEM, y estudiada en las referencias [18] y [19]. Es importante mencionar que los resultados de estos trabajos indican que esta particular coexistencia de fases estructurales no puede ser atribuida a un segregación química ni a la presencia de defectos.

Por último, en la figura 6.8 b) se observa que la coercitividad crece fuertemente debajo de $T_o \approx 130 K$. En esta temperatura se demostró una transición dinámica [18], en la que para $T < T_o$ la fase monoclinica crece con el tiempo, de manera que el cambio de las propiedades magnéticas en $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$ se relaciona directamente con este fenómeno. Es importante considerar que a pesar de que la anisotropía de las burbujas FM crece considerablemente, el exchange bias casi no se ve afectado ya que sólo presenta un pequeño quiebre. De hecho, en esta temperatura la fase CO sufre la transición a la fase AF, incrementando la anisotropía del compuesto, pero sin afectar las características de la interfase de las burbujas donde se genera la magnetización interfacial. Según el estudio de Dimitrov et al. [13] la coercitividad es un efecto del entorno AF sobre las regiones FM, por lo que el aumento de M_C en T_o se debe al incremento de la anisotropía en la fase CO por la transición magnética a la fase AF para $T < T_o$.

El hecho de que el corrimiento M_E aparezca en la temperatura de transición de T_N para la fase monoclinica, indica que la existencia de los dominios FM está asociada a ésta. Por otro lado, el aumento significativo de la coercitividad M_C en la temperatura T_o , que se relaciona con la fase ortorrómbica, indica que probablemente los dominios FM se ubican espacialmente en la interfase y correspondan a efectos de superficie.

7 Conclusiones

Mediante los análisis de $M vs. T$ para el rango de dopaje $0.58 \leq x \leq 0.80$ se encontraron las temperaturas T_{CO} en las que las muestras de $LCMO$ sufren un transición entre una fase paramagnética y una de orden de carga. Los picos correspondientes a estas temperaturas se observaron

entre $T \sim 200 K$ y $250 K$. El valor máximo para T_{CO} se determinó en un dopaje cercano a $x = 2/3$, indicando que para este dopaje se espera que tanto la fase de orden de carga como el estado AF tengan su máxima estabilidad. También se midió el ciclo $M vs T$ para $x = 0.50$ determinando que este dopaje presenta un comportamiento con características típicas tanto de las muestras con $x < 0.5$ (FM), como de las correspondientes a $x > 0.5$ (AF).

En el análisis de los corrimientos EB, determinados por M_E , en función del dopaje se observó que el valor mínimo corresponde a $x = 2/3$. Dado que en $x = 0.77$ el corrimiento en la magnetización vuelve a incrementarse, se concluye que en el mínimo de $x = 2/3$ los dominios FM casi desaparecen, de acuerdo con la alta estabilidad de la fase AF-CO. Para dopajes mayores el efecto EB se incrementa, pero en $x = 0.80$ los efectos de anisotropía de exchange bias desaparecen nuevamente. Para este dopaje la muestra presenta una fase FM de largo alcance por lo que los volúmenes ferromagnéticos son demasiado grandes. De esta manera, los efectos de superficie son despreciables y no se observaron corrimientos de EB. En $x = 0.5$, se observó en la curva $M vs. H$ respectiva que un porcentaje considerable del volumen FM se congeló en un estado metaestable que al ciclar H disminuyó generando un corrimiento vertical, que no tiene relación física con EB.

Al observar la dependencia de la coercitividad en función del dopaje ($M_C vs. x$), se observó un mínimo intermedio en $x = 0.72$. Este segundo resultado, tiene concordancia con la conclusión de considerar que para dopajes cercanos a $2/3$, M_E exhibe valores bajos por la ausencia de dominios FM inhibidos por la estabilidad de la fase CO-AF.

En $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$ la aparición de valores distintos de cero para M_E y M_C se dieron desde $T_N \approx 185 K$. Esta temperatura corresponde a una transición AF de la fase estructural monoclinica (con una configuración AF tipo C) que coexiste con la fase ortorrómbica CO. De esta manera, se observa que la anisotropía de la fase AF tipo C afecta a los dominios FM generando exchange bias y coercitividad. En $T_o \approx 130 K$, que corresponde a la temperatura de transición AF de la fase ortorrómbica, se observan quiebres en las curvas M_E y M_C indicando que las anisotropías de las dos fases AF afectan a los dominios FM, alterando los efectos de EB. Por esta razón, se concluye que los dominios FM son sensibles a las dos fases por lo que probablemente se forman en las interfases y estén sujetos a efectos de superficie.

A partir de estos resultados se concluye que las fases en *LCMO* para el rango de dopajes

estudiado no son puras. Los resultados correspondientes a EB indican que en la fase CO-AF existen pequeños dominos FM, de los que no se puede concluir su distribución espacial exacta. Si bien los modelos considerados concuerdan con que la fase FM podría formarse en pequeñas burbujas, el hecho de que probablemente se encuentren en una interfase podría significar que se ubican en capas superficiales entre las fases CO ortorrómbica y la AF tipo C monoclinica.

References

- [1] Meiklejohn, W. H. & Bean, C. P. (1957). New Magnetic Anisotropy. *Phys. Rev.* 105, 904.
- [2] Jonker, G. H. & Van Santen, J.H. (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. Utrecht: *Physica* 16, Issue 3.
- [3] Giri, S., Patra, M. & Majumdar, S. (2011). Exchange bias effect in alloys and compounds. *J. of Phys.: Condensed Matter* 23, 073201.
- [4] Schuller, I. & Nogués, J. (1999). Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192.
- [5] Niebieskikwiat, D., & Salamon, M. B. (2005). Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite. *Phys. Rev. B* 72, 174422.
- [6] Wiekhorst, F. et al. (2003). Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals. *Phys. Rev. B* 67, 224416.
- [7] Kodama, R. H. & Berkowitz, A. E. (1996). Surface Spin Disorder in $NiFe_2O_4$ Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 77, 394.
- [8] Kodama, R. H., Makhlof, S. & Berkowitz, A. E. (1997). Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 79, 1393.
- [9] Wang, H. et al. (2004). Surface spin glass and exchange bias in Fe_3O_4 nanoparticles compacted under high pressure. *Phys. Rev. B* 70, 092409.
- [10] Del Bianco, L. et al. (2004). Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. *Phys. Rev. B* 70, 052401.
- [11] Fonseca, F. C., Goya, G. F. & Jardim, R. F. (2002). Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO_2 . *Phys. Rev. B* 66, 104406.
- [12] Shi, H. & Lederman, D. (2002). Exchange bias flop in $Fe_xZn_{1-x}F_2/Co$ bilayers. *Phys. Rev. B* 66, 094426.

- [13] Dimitrov, D. et al. (1998). Effect of exchange interactions at antiferromagnetic/ferromagnetic interfaces on exchange bias and coercivity. *Phys. Rev. B* 58, 12090.
- [14] Kohlhepp, J. T. et al. (2006). Exchange anisotropy as a probe of antiferromagnetism in expanded face-centered-tetragonal $Mn(001)$ layers. *Appl. Phys. Lett.* 89, 032507.
- [15] Klemmer, T. J. et al. (1997). Exchange induced unidirectional anisotropy observed using $Cr-Al$ antiferromagnetic films. Tuscaloosa, Alabama: The Center for Materials for Information Technology, The University of Alabama.
- [16] Schulthess, T. C. & Butler, W. H. (1998). First-principles exchange interactions between ferromagnetic and antiferromagnetic films: Co on $NiMn$, a case study. *J. Appl. Phys.* 83, 7225.
- [17] Takano, K. et. al. (1997). Interfacial Uncompensated Antiferromagnetic Spins: Role in Unidirectional Anisotropy in Polycrystalline $Ni_{81}Fe_{19}$ y CoO Bilayers. *Phys. Rev. Lett.* 79, 1130.
- [18] Tao, J., Niebieskikwiat, D., Salamon, M. B., & Zuo, J. M. (2005). Lamellar Phase Separation and Dynamic Competition in $La_{0.23}Ca_{0.77}MnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 147206.
- [19] Niebieskikwiat, D., Tao, J., Zuo, J. M. & Salamon, M. B. (2008). Time-dependent phenomena in phase-separated electron-doped manganites. *Phys. Rev. B* 78, 014434
- [20] Niebieskikwiat, D. (2003). Separación de Fases Electrónicas en $Pr_{1-x}(Ca, Sr)_xMnO_{3-\delta}$ y Magnetorresistencia Túnel en Sr_2FeMoO_6 . Bariloche, Argentina: Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche.
- [21] Mills, J. A. (2007). Lecture notes on "Strongly Correlated" Transition Metal Oxides. New York: Department of Physics, Columbia University.
- [22] Dagotto, E. (2003). Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance. Berlin: Springer-Verlag.
- [23] Dagotto, E., Hotta, T. & Moreo A. (2001). Colossal Magnetoresistant Materials: The key role of Phase Separation. *Phys. Rep.* 344.

- [24] Mukherjee, A. (2009). The Field Induced Melting of Charge Order in the Manganites. Allahabad: Harish-Chandra Research Institute.
- [25] Dong, S. et al. (2006). Jahn-Teller distortion induced charge-ordering in CE phase of manganites. Nanjing: Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University.
- [26] Li, M. Z., Zou, L. & Zheng, Q. (1998). Magnetism and Jahn-Teller effect in $LaMnO_3$. J. Appl. Phys. 83.
- [27] Hotta, T., Takada, Y. & Koizumi H. (1998). Role of the Berry Phase in the Formation of Stripes in Manganese Oxides. Int. J. Mod. Phys. B 12, 3437.
- [28] Blundell, S. (2001). Magnetism in Condensed Matter. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics.
- [29] Koch, E. (2012). Exchange Mechanisms. Aachen, Alemania: German Research School for Simulation Sciences.
- [30] Rao, C. & Cheetham, A. (1997). Charge Ordering in Manganates. Science, Vol. 276, pp.911-912.
- [31] Schlottmann, P. (2007). Orbital order in electron-doped manganites. J. Appl. Phys. 103, 07F717.
- [32] Schlottmann, P. (2000). Phase separation in inhomogeneous mixed-valence systems: Application to manganites. J. Appl. Phys. 87, 5022.
- [33] Ling, C. D. et al. (2003). Inhomogeneous magnetism in La-doped $CaMnO_3$. I. Mesoscopic phase separation due to lattice-coupled ferromagnetic interactions. Phys. Rev. B 68, 134439
- [34] Leonov, I. (2006). Charge Order in Transition Metal Oxides. Ausburgo, Alemania: Universität Ausburg.
- [35] Nakajima, T., Kageyama, H., Yoshizawa, H. & Ueda, T. (2002). Structures and Electromagnetic Properties of New Metal-Ordered Manganites. J. Phys. Soc. Jpn. 71, 2843.

- [36] Shannon, R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751.
- [37] Mori, S., Cheng C. H. & Cheong, S-W. (1998). Paired and Unpaired Charge Stripes in the Ferromagnetic Phase of $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. *Phys. Rev. Lett.* 81, 3972.
- [38] Fäth, M., Freisem, S., Menovsky, A., Tomioka, Y., Aarts, J. & Mydosh, J. (1999). Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites. *Science*: 285, 5433.
- [39] Pissas, M. & Kallias, G. (2003). Phase diagram of the $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ compound ($0.5 \leq x \leq 0.9$). *Phys. Rev. B* 68, 134439.
- [40] Malozemoff, A. P. (S. F.). Mechanisms of exchange anisotropy. IBM New York: Thomas J. Watson Research Center.
- [41] Hochstrat, A., Binek, Ch. & Kleemann, W. (2002). Training of the exchange-bias effect in NiO-Fe heterostructures. *Phys. Rev. B* 66, 092409
- [42] Eisenmenger, J. & Schuller, I. (2003). Magnetic Nanostructures: Overcoming Thermal Fluctuations. *Nature Materials* Vol. 2. pp. 437-438.
- [43] Crangle, J. & Goodman, G. M. (1971). The magnetization of pure iron and nickel. *Proy. Roy. Soc. Lond. A.* 321.
- [44] Quantum Design. (2011). Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual. Part Number 1096-100, B0.
- [45] Daoud-Aladine, A. et al. (2002). Zener Order Polaron in Half-Doped Manganites. *Phys. Rev. Lett.* 89, 129902.