

Resumen: Separación de fases en manganitas — Termodinámica y dinámica

Las manganitas de fórmula general $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (donde R es un lantánido como La, Pr o Nd, y A es un ion alcalinotérreo como Ca, Sr o Ba) son materiales complejos que exhiben una rica variedad de fases electrónicas, magnéticas y estructurales. Entre los fenómenos más intrigantes está la separación de fases, donde coexisten en el mismo material regiones con diferentes órdenes físicos (ferromagnético-metálico y antiferromagnético-aislante, por ejemplo). Para una intro sobre Separación de Fases ver [W Separacion de Fases.docx](#)

1. Termodinámica de la separación de fases

Desde el punto de vista termodinámico, la separación de fases puede entenderse como el resultado de la competencia entre distintos estados de mínima energía libre. Estas transiciones no siempre son puramente continuas ni abruptas, manifestándose a menudo como **transiciones de primer orden**, acompañadas de histéresis térmica, coexistencia de fases y comportamientos dinámicos complejos (tipo vítreo o no ergódico).

Principales consideraciones termodinámicas:

Energía libre no convexa: En ciertos rangos de temperatura y dopaje, la energía libre del sistema presenta una región no convexa, promoviendo la separación en dominios de diferentes fases para minimizar la energía total (Dagotto et al., 2001). El comportamiento global resulta de una competencia entre la autoorganización de las distintas fases y la dinámica inducida por la coexistencia en sí, de una forma compleja (Sacanell2006).

Interacción entre grados de libertad: La competencia entre los órdenes magnético, de carga, orbital y estructural genera una energía libre efectiva con múltiples mínimos locales, lo que favorece estados de equilibrio metaestables o coexistencia de fases (Uehara et al., 1999).

Desorden y tensiones internas: El desorden químico y las tensiones elásticas generadas por diferencias estructurales entre fases inducen paisajes energéticos rugosos, favoreciendo la formación de regiones mesoscópicas estables de diferentes fases.

2. Dinámica del estado de separación de fases

La dinámica de la separación de fases en manganitas no es trivial y está gobernada por procesos de relajación lentos, envejecimiento, histéresis y fenómenos tipo vítreos o “glassy”.

Características dinámicas clave:

Envejecimiento y relajación lenta: Las respuestas físicas (como la resistividad o magnetización) muestran relajaciones lentas tras cambios de temperatura o campo, indicando una dinámica atrapada en mínimos locales de energía (Levy et al., 2002).

Efectos de memoria y rejuvenecimiento: Comportamientos típicos de sistemas vidrios como la memoria del estado anterior o rejuvenecimiento al modificar temperatura o campo.

Dinámica inducida por campos externos: La aplicación de campos eléctricos, magnéticos o estrés puede inducir transiciones de fase dinámicas, desplazando interfases dentro del material (Sacanell2004).

Dominio de fases mesoscópicas: Las escalas de longitud de las regiones de diferentes fases están entre nanómetros y micrómetros, lo que sugiere un origen cooperativo y colectivo de la dinámica de separación de fases.

Este comportamiento dinámico se manifiesta, por ejemplo, cuando la muestra es sometida a ciclos térmicos dentro del rango de separación de fases, produciendo una evolución irreversible de sus propiedades [(Sacanell, 2004b)]. Aunque aún no existe una descripción completa del fenómeno en términos fundamentales, está claro que la interacción entre las propiedades estáticas y dinámicas es crucial para entenderlo(Sacanell, 2018)].

Además, se ha demostrado que estas evoluciones pueden **controlarse mediante tratamientos térmicos** a alta temperatura, lo que constituye un efecto de memoria térmica [(Sievers, 2019)].

Enfoque experimental propuesto

Se propone el estudio de muestras desarrolladas en el laboratorio con composiciones químicas diseñadas específicamente para controlar estos efectos. El objetivo es correlacionar los cambios inducidos en las propiedades magnéticas con las variaciones estructurales, abordando el problema tanto desde una perspectiva microscópica (estructura y electrónica), como macroscópica (magnetismo y termodinámica).

Este tema es apto para desarrollarse en **Laboratorio 6 y 7, Tesis de Licenciatura, o Tesis de Doctorado.**

Referencias bibliográficas clave

[Dagotto2001] E. Dagotto *et al.*, "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation," *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6)

[Sacanell2006] J. Sacanell *et al.*, "Thermodynamic modeling of phase separation in manganites," *Phys. Rev. B* **73**, 014403 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014403>

[Uehara1999] M. Uehara *et al.*, "Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites," *Nature* **399**, 560 (1999). <https://doi.org/10.1038/21142>

[Levy202] P. Levy *et al.*, "Slow dynamics in phase-separated La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ manganites," *Phys. Rev. B* **65**, 140401(R) (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.140401>

[Burgy2004] J. Burgy *et al.*, "Relevance of cooperative lattice effects and stress fields in phase-separation theories for CMR manganites," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097202 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.097202>

[Tokura2006] Y. Tokura, "Critical features of colossal magnetoresistive manganites," *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797 (2006). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/3/R06>

[Sacanell2004] J. Sacanell *et al.*, "Magnetoresistive memory in phase-separated LaCaMnO," *Physica B* **354**, 1 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.09.017>

[Sacanell2004b] J. Sacanell *et al.*, "Low temperature irreversibility induced by thermal cycles on two prototypical phase separated manganites," *J. Alloys Compd.* **369**, 74 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.045>

[Sacanell2018] J. Sacanell *et al.*, "Thermal cycling effects on static and dynamic properties of a phase separated manganite," *J. Magn. Magn. Mater.* **456**, 212 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.035>

[Sievers2019] B. Sievers *et al.*, "Thermal cycling memory in phase separated manganites," *Mater. Today Proc.* **14**, 84 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.058>