

**Estudo da Magnetoimpedância em
 $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$**

Dissertação apresentada

por

Gustavo Montgomery Bonfim Castro

ao

Departamento de Física da Universidade Federal de
Pernambuco

como parte dos requisitos para obtenção do grau de

Mestre em Física

Orientador: **Fernando Luis de Araújo Machado**

Recife, Pernambuco

Abril 2003

Dedicatória

Dedico esta dissertação a minha mãe

Noêmea Rodrigues Bonfim Castro

Sumário

1	Introdução	1
2	Manganitas	3
2.1	Introdução	3
2.2	Estrutura das Manganitas	4
2.3	Progressos Teóricos	10
2.4	Métodos de Preparação de Manganitas	16
3	Técnicas Experimentais	19
3.1	Criostato de nitrogênio/ar líquido	19
3.2	Criostato de hélio líquido	21
3.3	Medidas de Resistividade Elétrica dc e ac	22
3.4	Amostras utilizadas no trabalho	24
4	Resultados	25
4.1	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	26
4.1.1	Medidas de resistividade elétrica dc	26
4.1.2	Medidas de resistividade elétrica ac	27
4.2	$\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	32
4.2.1	Medidas de resistividade elétrica dc	32

4.2.2	Medidas de resistividade elétrica ac	33
5	Discussões	41
6	Conclusões e Perspectivas	44
	Referências Bibliográficas	46

Lista de Figuras

2.1	Estrutura tipo perovskita. No caso das manganitas, a esfera verde representa o manganês, as vermelhas o oxigênio e as cinzas os metais.	4
2.2	Fator de tolerância em função da temperatura para várias composições de manganitas. Após Hwang <i>et al.</i>	5
2.3	Dados de resistividade elétrica para várias proporções de y. Após Tomioka <i>et al.</i>	6
2.4	”Splitting” produzido pelo campo elétrico cristalino no orbital 3d sob simetria cúbica, tetragonal e ortorrômbica.	8
2.5	Esquema das estruturas magnéticas de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Após Wollan e Koeller.	9
2.6	Diagrama de fase magnético para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Após Schiffer <i>et al.</i>	10
2.7	Diagrama da técnica usada por Jonker e Van Santem.	16
2.8	Tecnologia Sol-Gel.	18
3.1	Diagrama do sistema tipo dedo-frio usado em medidas de magnetotransporte a campos baixos.	20
3.2	Diagrama simplificado do criostato.	21

3.3	Diagrama da montagem experimental para medidas de magnetoimpedância.	23
4.1	Resistividade elétrica dc vs. temperatura e CMR em $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	26
4.2	Módulo da resistividade elétrica ac vs. temperatura em $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ para várias frequências a campo magnético nulo e a 6 T.	27
4.3	Magnetoimpedância vs. T, calculada com relação a um campo magnético de 6 T, para várias frequências em $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	28
4.4	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Parte real da resistividade elétrica a campo magnético nulo e a 6 T.	29
4.5	$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Parte imaginária da resistividade elétrica a campo magnético nulo e a 6 T.	30
4.6	MR e MI vs. campo magnético.	31
4.7	Resistividade elétrica dc a campo magnético nulo e a 6 T na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	32
4.8	$\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$: Módulo da resistividade elétrica ac vs. temperatura para campo magnético nulo e campo magnético de 6 T.	33
4.9	Separação entre os pontos de máximo da resistividade elétrica ac em $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	34
4.10	Magnetoimpedância vs. temperatura, calculada em relação a 6 T, em $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	35
4.11	$\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Módulo da resistividade elétrica ac vs. temperatura em 3 MHz para diversos valores de campo (a) e magnetoimpedância vs. temperatura para vários valores de campo (b). As linhas contínuas servem apenas de guia para os olhos.	36

4.12	La _{0,6} Y _{0,1} Ca _{0,3} MnO ₃ . Parte real resistividade elétrica ac vs. temperatura em 3 MHz para diversos valores de campo(a). Parte imaginária (b).	37
4.13	Parte real da resistividade elétrica a campo nulo e a 6 T na amostra La _{0,6} Y _{0,1} Ca _{0,3} MnO ₃	38
4.14	Parte imaginária da resistividade elétrica a campo nulo e a 6 T na amostra La _{0,6} Y _{0,1} Ca _{0,3} MnO ₃	39
4.15	Magnetoimpedância vs. campo em La _{0,6} Y _{0,1} Ca _{0,3} MnO ₃	40
5.1	Histerese na magnetoimpedância.	43
6.1	Resistividade eletrica dc a campo nulo, na amostra La _{0,6} Y _{0,1} Ca _{0,3} MnO ₃	45

Agradecimentos

Ao Deus eterno, imortal, invisível, mas real.

Ao Prof. Fernando Machado pela orientação com entusiasmo e dedicação. Ao Prof. Alexandre Ricalde pela colaboração, principalmente na parte instrumental de baixas temperaturas. A Alberto Einstein pelo apoio, encorajamento e motivação. Aos professores da UFPI pelo conhecimento transmitido e por me incentivarem a seguir na carreira acadêmica. A todos os professores e funcionários do DF, especialmente a Ana, secretária da pós-graduação, pela grande competência. Ao pessoal da manutenção, oficina mecânica, oficina eletrônica, a Evert e Normando por trabalharem com dedicação para, entre outras coisas, nos fornecer hélio e nitrogênio líquido. A todos os colegas do departamento. Aos colegas do grupo de pesquisa, principalmente a Daniel pela ajuda com LabView, e Tércio pela ajuda na parte de eletrônica. A minha família que sempre me ajudou em todos os momentos. A Janete pela grande amizade e consideração. A Lúcio e Patrícia por acompanharem de perto as dificuldades pelas quais passei nesses dois anos. Ao Prof. Renato Jardim pela amostra de $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e ao Prof. Nigam pela amostra de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Ao CNPq e CTPETRO pelo apoio financeiro.

Resumo

No presente estudo, desenvolvemos técnicas de magnetoimpedanciometria, utilizando detecção lock-in em altas frequências. Essas técnicas foram usadas para investigar as manganitas $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. As medidas foram feitas na faixa de temperatura (T) de 50 a 300 K e em campos magnéticos (H) de até 6 T, usando corrente dc e ac no intervalo de frequência (f) de 100 kHz a 3 MHz. A partir das medidas com corrente dc, obtivemos as temperaturas de transição metal-isolante (T_P): 260 K e 167,5 K, para a amostra sem e com Y, respectivamente. A magnetorresistência (MR) máxima ocorre em T_P e atinge 83% para a amostra sem Y e 91% para a amostra com Y.

As medidas ac permitiram investigar tanto a parte real (resistiva) quanto a imaginária (reatância) da impedância. Nesse regime, observamos que em temperaturas muito abaixo e muito acima de T_P , a contribuição dominante para a impedância é resistiva, enquanto que para temperaturas próximas a T_P , a parte imaginária é não desprezível e fortemente dependente de f. A parte real da impedância apresenta um estrutura de dois picos à medida que a frequência da corrente ac é aumentada. Este fenômeno é mais pronunciado na amostra com Y. Para a amostra sem Y a magnetoimpedância (MI) máxima ocorre próximo a T_P e atinge 43% enquanto que na amostra com Y a MI máxima ocorre bem abaixo de T_P e atinge 81%. Observamos ainda uma histerese em baixos campos na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Abstract

In the present work, we report high frequency lock-in detection techniques. The techniques were used to investigate $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganites. The measurements were carried out at temperatures ranging from 50 to 300 K, and for applied magnetic fields up to 6 T, using both dc and ac currents. The frequency f of the ac current was varied from 100 kHz to 3.0 MHz. The metal-insulator transition temperatures obtained were 260 and 167.5 K and the maxima magnetoresistance (MR) were 83% and 91% for the samples with and without Y, respectively.

The ac data allowed us to investigate both the real and the out-of-phase components. For temperatures far from T_P , the impedance is mostly resistive while the out-of-phase component becomes significantly larger near T_P . The real component of impedance shows a double peak structure for high frequencies. This effect is more evident for the sample with Y. Near T_P we also found that the magnetoimpedance is maximum for the sample without Y, while for the other one the maximum is below T_P and shows strong f -dependence. The low-field data show a hysteresis only in the $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ sample suggesting that Y induce a random anisotropy.

Capítulo 1

Introdução

A primeira investigação em manganitas foi feita em 1950 por Jonker e Van Santen [1] e [2] através de medidas de transporte elétrico e magnetização nas amostras com composição $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, onde A representa Ca, Ba e Sr. Logo no ano seguinte Zener [3] propôs o primeiro modelo para explicar os dados obtidos por Jonker. Em 1954 Volger [4] reportou uma grande variação da resistência elétrica devido a aplicação de um campo magnético em $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$. Em 1955 Wollan e Koeller [5] fizeram um detalhado estudo de difração de nêutrons em $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ e descobriram que as manganitas apresentam várias fases magnéticas. Apesar de toda a riqueza apresentada por estes materiais, a comunidade científica só despertou suas atenções para a magnetorresistência (MR) em 1988 com o trabalho de Baibich *et al* [6] em heteroestruturas e com o trabalho de Kusters *et al* [7] em monocristais de $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$. A partir desses trabalhos, um tremendo esforço vem sendo feito, tanto do ponto de vista teórico como experimental, para se entender toda a riqueza desses compostos. Caracterização através de técnicas ópticas, magnéticas, de transporte elétrico e térmico, difração, espectroscopias, espalhamento, etc, vem sendo realizadas em tais compostos. Uma outra redescoberta que despertou a comunidade científica foi a da

magnetoimpedância gigante de fitas metálicas amorfas por Machado *et al* [8] em 1994. Este fenômeno havia sido observado em 1935 por Harrison [9]. A quantidade de artigos publicados nesses dois temas, magnetorresistência e magnetoimpedância (MI), tem crescido muito desde a década de 90. Dentre os principais resultados temos alguns bem interessantes, como a mistura de fases em $(\text{La,Pr,Ca})\text{MnO}_3$, observada por Uehara *et al* [10] e observação de magnetoimpedância em manganitas feitas por Srinivasu *et al* [11] e Jifan Hu *et al* [12]. Do ponto de vista de aplicação tecnológica, os avanços também são notáveis, principalmente no desenvolvimento de sensores magnéticos. Sensores baseados em materiais que apresentam magnetorresistência colossal (CMR) são utilizados em cabeças leitoras de discos rígidos de computador, enquanto sensores baseados em materiais que apresentam magnetoimpedância gigante (GMI) vem sendo utilizados para se detectar corrosão em metais, por exemplo, em dutos de petróleo. Um material que apresente os dois fenômenos, CMR e GMI, seria de grande utilidade.

Neste trabalho utilizamos a conhecida técnica de quatro pontas para caracterizar as manganitas $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Medimos tanto resistividade elétrica dc quanto ac. A amostra com Y apresenta valores MR e MI maiores que a amostra sem Y, mas a temperatura de transição metal-isolante (T_P) é bem menor.

Capítulo 2

Manganitas

2.1 Introdução

Embora o estudo da magnetorresistência em ferromagnetos tenha tido seu início em 1857 com medidas de magnetorresistência anisotrópica em níquel e ferro realizadas por William Thomson (Lord Kelvin), um interesse realmente grande por tais fenômenos surgiu apenas a poucos anos com o fenômeno de magnetotransporte em óxidos magnéticos. Isto se deve principalmente a aplicabilidade de tal fenômeno, principalmente na indústria de armazenamento de dados por dispositivos magnéticos, que vem aumentando a densidade de armazenamento num ritmo impressionante. Apesar da utilização em larga escala de tais materiais, a física que os rege ainda não está completamente explicada. Isso se deve principalmente ao fato de as propriedades elétricas, magnéticas e estruturais nestes materiais estarem intimamente correlacionadas, o que torna o seu entendimento e modelamento bastante complicados.

Neste capítulo mostraremos como as estruturas elétricas, magnéticas e cristalinas estão correlacionadas e apresentaremos um breve resumo do desenvolvimento

teórico e experimental no campo das manganitas.

2.2 Estrutura das Manganitas

Compostos de manganês da forma RMnO_3 , onde R é um metal terra rara, cristalizam-se na estrutura cúbica do mineral peroviskita CaTiO_3 [13].

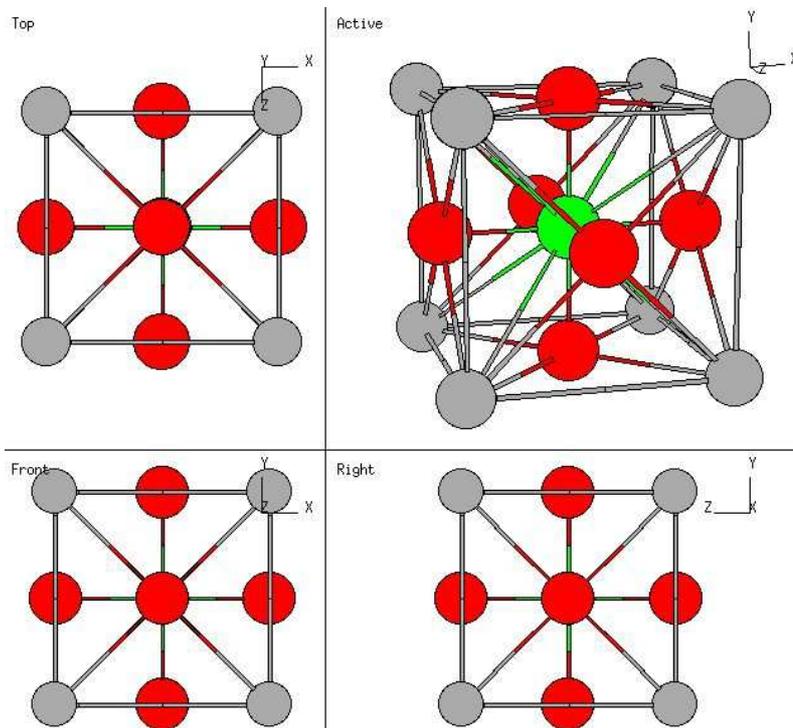


Figura 2.1: Estrutura tipo peroviskita. No caso das manganitas, a esfera verde representa o manganês, as vermelhas o oxigênio e as cinzas os metais.

Na figura 2.1, temos uma estrutura ideal onde os comprimentos de ligação entre os cátions R e Mn e os ânions O obedecem a relação $\frac{\langle R-O \rangle}{\langle Mn-O \rangle} = \sqrt{2}$. Como uma medida do desvio da estrutura peroviskita ideal, é usada a definição de um

fator de tolerância dado por

$$t = \frac{\langle R - O \rangle}{\sqrt{2}\langle Mn - O \rangle}. \quad (2.1)$$

O fator de tolerância tem um papel importante na determinação das fases das manganitas, como observado por Hwang *et al* [14]. Veja que para um valor crítico de t em torno de 0,907 as manganitas tornam-se metálicas a baixas temperaturas (figura 2.2).

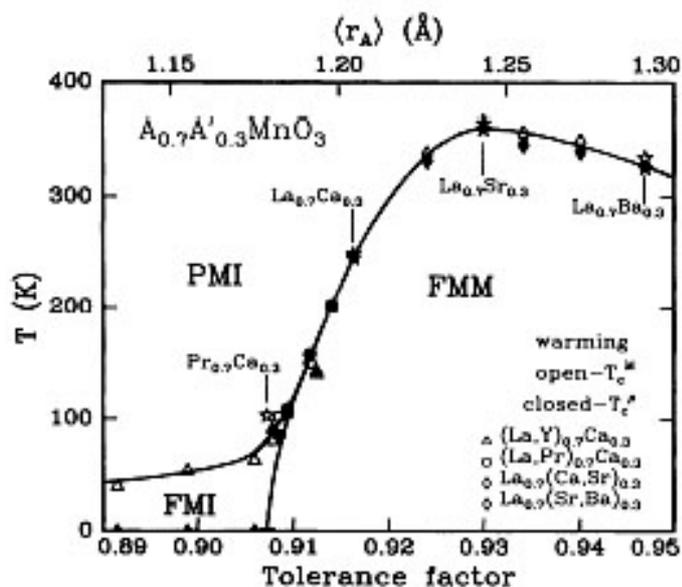


Figura 2.2: Fator de tolerância em função da temperatura para várias composições de manganitas. Após Hwang *et al*.

O fato de se ter $t < 1$ faz com que a ligação $Mn - O$ sofra compressão enquanto que a ligação $R - O$ sofre tensão. As pressões são aliviadas pela rotação cooperativa do octaedro MnO_6 . Isto leva a uma curvatura da ligação $Mn - O - Mn$ (ângulo de superexchange) com um decréscimo do ângulo de 180° (estrutura ideal) para $180^\circ - \phi$ (estrutura real). Com isso, a estrutura cúbica é distorcida para uma

simetria ortorrômbica através de rotações em torno de $[110]$ e para uma simetria romboedral por rotações em torno de $[111]$, conforme Goodenough e Longo [15]. Medidas de resistividade elétrica dc, feitas por Tomioka *et al* [16], mostram uma anomalia em torno de 370 K na amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,165}\text{Sr}_{0,135}\text{MnO}_3$. Essa anomalia é atribuída a tal transição estrutural conforme mostrado na figura 2.3.

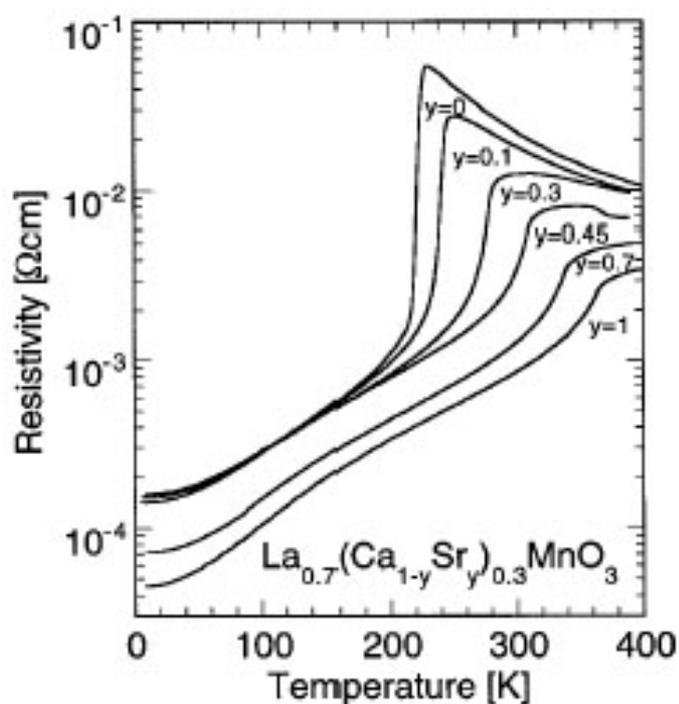


Figura 2.3: Dados de resistividade elétrica para várias proporções de y . Após Tomioka *et al*.

As manganitas apresentam uma variedade de fenômenos magnéticos e elétricos. Tanto a composição RMnO_3 como a AMnO_3 , onde A é um metal terra alcalino, são antiferromagnetos tipicamente semicondutores. O primeiro trabalho investigativo na estrutura $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ foi realizado em 1950 por Jonker [1] e Van Santen [2]. Nestes trabalhos as estruturas estudadas foram do tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, onde A representa Ca, Ba e Sr. Em casos extremos, $x = 0$ ou $x = 1$, o material tem um

comportamento típico de um semicondutor, mas em concentrações intermediárias apresenta um comportamento ferromagnético, sendo que para $0,2 < x < 0,4$, o comportamento ferromagnético é mais pronunciado. Também nessa mesma fração de x , o material apresenta boa condutividade elétrica, o que mostra uma correlação entre os dois fenômenos. Devido a avidez do oxigênio por dois elétrons, Jonker e Van Santen concluíram que cada átomo de oxigênio tinha dois elétrons a compartilhar, independentemente da natureza do átomo A e da concentração x . Na composição LaMnO_3 cada metal é trivalente, tornando a composição $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Trocando-se La por metais com apenas dois elétrons de valência, um número correspondente de átomos de manganês ficará tetravalente, Mn^{4+} . Eles atribuíram a boa condutividade elétrica devido a transferência de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} .

O átomo de manganês, a exemplo dos demais metais de transição, apresenta uma camada interna semi-preenchida. Na figura 2.4, temos um diagrama mostrando como a degenerescência é levantada pelo campo cristalino em um orbital 3d. No caso do manganês a distribuição eletrônica é $3d^5, 4s^2$. Pela regra de Hund, o estado localizado t_{2g} , com spin $\frac{3}{2}$, tem três elétrons fortemente ligados tanto no Mn^{4+} como no Mn^{3+} . O estado e_g para o Mn^{4+} está vazio, enquanto que para o Mn^{3+} , o estado é ocupado por um elétron itinerante. Essa mistura de valência é responsável pelo transporte: cada vez que ocorre um salto eletrônico, um íon de Mn^{4+} se transforma em um Mn^{3+} e vice-versa.

Wollan e Koehler [5] obtiveram informações detalhadas das estruturas magnéticas das manganitas usando técnicas de difração de nêutrons (figura 2.5). Neste trabalho foram caracterizadas as fases magnéticas dessas estruturas. Os possíveis arranjos de cargas, para uma particular densidade de buracos, são não-triviais. Observe que existem sete arranjos possíveis para a configuração de spin em uma cela unitária.

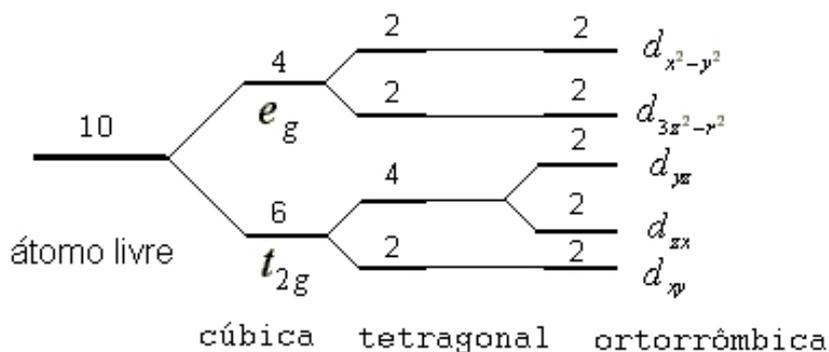


Figura 2.4: "Splitting" produzido pelo campo elétrico cristalino no orbital 3d sob simetria cúbica, tetragonal e ortorrômbica.

Medidas de magnetização e resistividade elétrica na amostra $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ feitas por Shiffer *et al* [17] mostraram um diversificado diagrama de fase (figura 2.6). Observe que em baixas temperaturas o sistema passa de ferromagnético isolante para ferromagnético metálico e finalmente para antiferromagnético isolante, aumentando-se a concentração de cálcio. Os pontos representados por círculos fechados, T_N , foram obtidos aquecendo-se o sistema a um campo de 0,1 T, os pontos representados por quadrados fechados, T_C , foram obtidos por medidas de magnetização, e os losângulos abertos, também T_C , foram obtidos através de medidas de resistividade elétrica dc. É observado em quase todas as manganitas que para concentrações de x em torno de 0,3 a temperatura de transição ferro-para bem como a

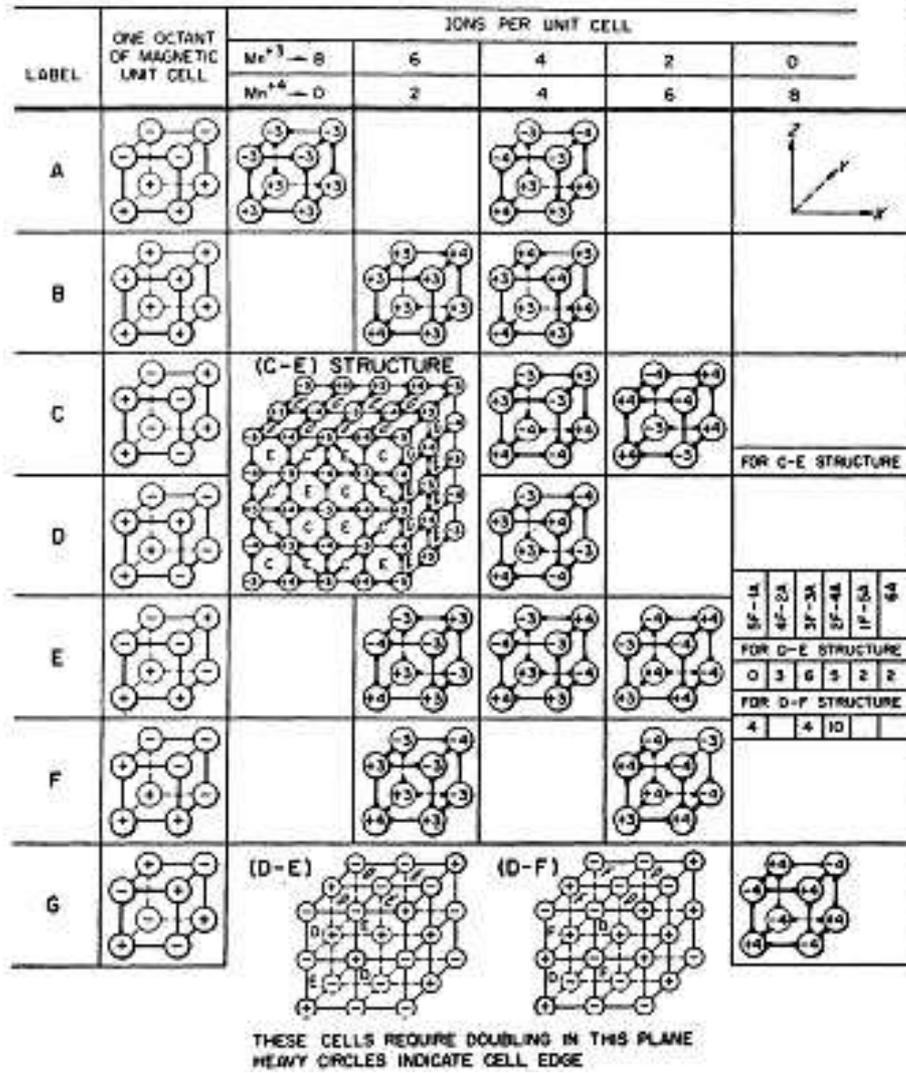


Figura 2.5: Esquema das estruturas magnéticas de $La_{1-x}A_xMnO_3$. Após Wollan e Koeller.

magetorresistência são otimizados [1], [18] e [19].

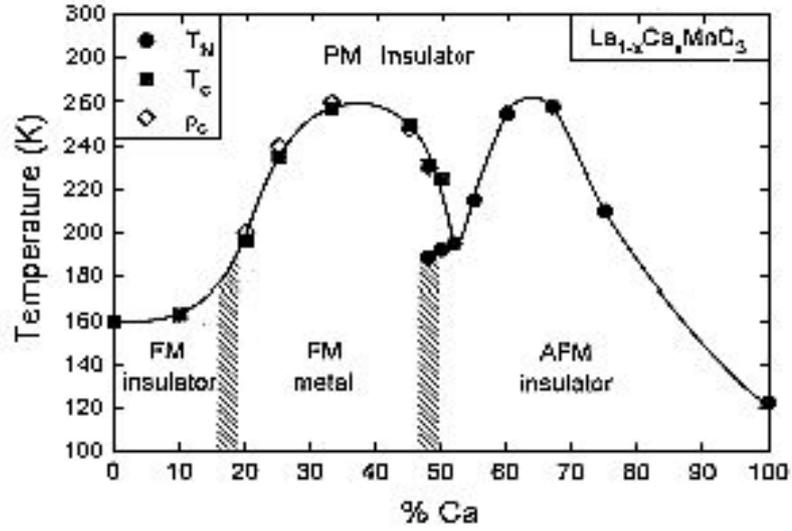


Figura 2.6: Diagrama de fase magnético para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. Após Schiffer *et al.*

2.3 Progressos Teóricos

O primeiro trabalho teórico para tentar explicar os resultados obtidos por Jonker e Van Santen foi proposto em 1951 por Zener [3]. O modelo tem como base a superposição dos orbitais atômicos e assume que o elétron conserva sua configuração de spin quando salta entre dois orbitais adjacentes. Além do mais, os estados das manganitas são considerados uniformes e o ponto chave é a degenerescência entre as duas configurações possíveis para a ligação $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$. As funções que representam essas configurações são

$$\psi_1 = \text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+} \quad (2.2)$$

$$\psi_2 = \text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{3+} \quad (2.3)$$

A configuração de energia mais baixa corresponde ao alinhamento paralelo entre os spins dos íons metálicos, ferromagnetismo. O transporte eletrônico ocorre através de saltos simultâneos de portadores de carga entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} via oxigênio. Este processo ficou conhecido como interação de dupla troca. Observe que a degenerescência é inerente do sistema devido a presença de dois íons de manganês. Este processo é diferente do processo proposto por Kramers [20], supertroca, onde somente os estados excitados são degenerados e a configuração de menor energia leva a um alinhamento antiferromagnético. Para estabelecer uma relação quantitativa entre a condutividade elétrica e o ferromagnetismo Zener fez as seguintes considerações: denotando por ϵ a magnitude da energia de troca, o coeficiente de difusão para o íon de Mn^{4+} pode ser escrito como

$$D = \frac{a^2 \epsilon}{h} \quad (2.4)$$

onde a é a constante da rede. Usando a relação de Einstein, a condutividade elétrica pode ser expressa como

$$\sigma = \frac{ne^2 D}{kT} \quad (2.5)$$

onde n é a densidade de íons Mn^{4+} . Considerando que $kT_C \cong \epsilon$, Zener chegou a relação

$$\sigma \cong \left(\frac{xe^2}{ah} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right) \quad (2.6)$$

onde x é a fração de Mn^{4+} . Este resultado concordou muito bem com as medidas feitas por Jonker e Van Santen no limite $0,2 < x < 0,4$, que é o regime ferromagnético. Até então acreditava-se que o ferromagnetismo estava associado exclusivamente aos elétrons de condução. Com esse trabalho Zener mostrou que o ferromagnetismo podia ocorrer através de uma interação indireta.

Em 1955 Anderson e Hasegawa [21] estudaram com mais detalhe o modelo

proposto por Zener. Eles trataram os íons de manganês classicamente, como havia feito Zener, mas ao elétron itinerante deram um tratamento quântico. Além disso, a dupla troca envolve um processo de segunda ordem, onde existe um estado intermediário entre os estados ψ_1 e ψ_2 de Zener. Numa notação mais elucidativa, podemos representar ψ_1 como $\text{Mn}_{\uparrow}^{3+}\text{O}_{\uparrow,\downarrow}\text{Mn}^{4+}$, ψ_2 como $\text{Mn}^{4+}\text{O}_{\uparrow,\downarrow}\text{Mn}_{\uparrow}^{3+}$ e o estado intermediário ψ_3 como sendo $\text{Mn}_{\uparrow}^{3+}\text{O}_{\downarrow}\text{Mn}_{\uparrow}^{3+}$. Denotando por b o elemento da matriz de transferência e θ o ângulo entre os spins dos íons, eles mostraram que a integral de transferência podia ser escrita sob a forma

$$t_{eff} = b \cos \frac{\theta}{2}. \quad (2.7)$$

A energia é mínima quando o spin do elétron itinerante está paralelo ao spin total dos íons de manganês, $\theta = 0$, e máxima quando $\theta = \pi$, correspondendo a um estado antiferromagnético onde não há saltos eletrônicos. Neste mesmo trabalho eles mostraram que a suposição clássica para os spins pode ser evitada trocando-se $\frac{\theta}{2}$ por $(S_0 + \frac{1}{2}) / (2S + 1)$, onde S_0 é o spin total dos dois íons de manganês e do elétron itinerante, enquanto S é o spin dos íons.

De Gennes [22], num excelente trabalho, estudou o efeito da dupla troca em uma base antiferromagnética. Nesse trabalho, a função de onda dos portadores de carga é descrita na aproximação "tight binding" como uma combinação linear de funções ortogonais φ_i localizadas em cada sítio magnético i

$$\psi = \sum \alpha_i \varphi_i. \quad (2.8)$$

As funções de onda φ são tais que, os elementos fora da diagonal do Hamiltoniano de um elétron entre elas e o ânion são nulos. A equação de autovalores satisfeita

pelas amplitudes α_i tem a forma

$$E\alpha_i = \sum_j t_{ij}\alpha_j \quad (2.9)$$

onde

$$t_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = b_{ij} \cos \left(\frac{\theta_{ij}}{2} \right). \quad (2.10)$$

Os íons magnéticos formam um rede de Bravais com N íons magnéticos por unidade de volume. Cada spin S acopla-se ferromagneticamente, numa mesma camada, com seu vizinho z' tendo como energia de troca J' e entre camadas com seu vizinho z , antiferromagneticamente, com energia J . Os spins dos íons nas camadas são paralelos, dando uma magnetização não-nula. Chamando de Θ o ângulo que a magnetização em uma camada faz com a magnetização da camada adjacente, a energia de troca é

$$\frac{E_{ex}}{N} = -z'J'S^2 + zJS^2 \cos \frac{\Theta}{2}. \quad (2.11)$$

Um importante resultado desse trabalho foi a demonstração de que o estado de menor energia é aquele para os quais as camadas estão inclinadas umas em relação às outras. Mas o que marcou esse trabalho foi a demonstração de que a distorção da rede leva a um "self-trapping" de portadores de carga, o que hoje conhecemos como polaron magnético.

Um tratamento completamente quântico da dupla troca foi feito em 1972 por Kubo e Ohata [23]. Eles introduziram o Hamiltoniano

$$H = -J \sum_{i,\sigma,\sigma'} (\mathbf{S}_i \cdot \sigma_{\sigma,\sigma'}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad (2.12)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são, respectivamente, os operadores criação e aniquilação de um elétron

e_g com spin σ em um sítio de manganês e t_{ij} é o elemento da matriz de transferência. O spin produzido pelo elétron t_{2g} é \mathbf{S}_i ; σ é a matriz de Pauli e J é a energia de troca intra-atômica. Ao invés de calcular o movimento de um elétron, eles calcularam o de um buraco com spin "down" numa base de íons de spin $S + \frac{1}{2}$. Se os spins dos íons carosos forem "up", o spin do buraco deverá ser "down", dando um spin total $2s - \frac{1}{2}$. Se os spins carosos forem antiparalelos, a configuração pertence a um múltiplo de spin total $\frac{1}{2}$. O elemento de matriz correspondente estará na faixa entre $\frac{4t}{5}$, para alinhamento paralelo, e $\frac{t}{5}$ para alinhamento antiparalelo. O resultado final é que a largura de banda do buraco com spin "down" alarga-se no limite ferromagnético enquanto que o buraco com spin "up" estreita a largura de banda, levando ao estado fundamental semi-metálico ferromagnético. Como resultado da mudança na largura da banda, a temperatura de Curie T_C aumenta quando o sistema é magnetizado, o que é observado experimentalmente.

Observe que nestes trabalhos teóricos apresentados, a presença do oxigênio é esquecida e o Hamiltoniano usado leva em conta apenas o manganês. Mesmo assim o estado ferromagnético aparece.

Millis *et al* [24] propuseram que o acoplamento elétron-fónon produzido pela distorção de Jahn-Teller deveria ser incluído [25]-[27]. A idéia é que o transporte elétrico nas manganitas é determinado por uma competição entre auto-aprisionamento de pequenos polarons e delocalização produzida pelo ordenamento ferromagnético. Denotando por E_p a energia de ligação do polaron e t_{eff} como a energia associada ao salto eletrônico, ele introduziu a grandeza adimensional:

$$\lambda = \frac{E_p}{t_{eff}}. \quad (2.13)$$

Se λ é maior do que um valor crítico, os elétrons são auto-aprisionados como pe-

quenos polarons. Cálculos de T_C incluindo dupla troca e acoplamento elétron-fônon produziram resultados em conformidade com dados experimentais [25] e [27]. A resistividade elétrica em função da temperatura apresenta uma transição metal-isolante em T_C para sistemas com forte acoplamento elétron-fônon. Esta transição é acompanhada por uma grande magnetorresistência.

Existem pelo menos cinco ingredientes que regulam a física dos elétrons nas manganitas:

- (i) O termo cinético dos elétrons e_g ;
- (ii) O acoplamento de Hund entre os spins do elétron e_g e o spin localizado t_{2g} ;
- (iii) O acoplamento de Heisenberg entre spins vizinhos t_{2g} mais próximos;
- (iv) O acoplamento entre os elétrons e_g e as distorções locais do octaedro MnO_6 ;
- (v) As interações Coulombianas entre os elétrons e_g .

Um Hamiltoniano incluindo essas contribuições é muito difícil de ser resolvido. Dependendo da região onde se deseja estudar as manganitas: concentração de dopante x ; temperatura; campo aplicado; etc, algumas simplificações podem ser feitas, possibilitando extrair resultados que concordam, ao menos qualitativamente, com os dados experimentais.

Muitas propostas teóricas vem sendo feitas ao longo dos anos, sem, no entanto, ter consenso na comunidade científica. Apenas o trabalho inicial de Zener [3] é tido como ingrediente básico na física das manganitas.

O estudo da magnetoimpedância em manganitas ainda está em fase inicial. Os primeiros trabalhos reportando magnetoimpedância são muito recentes [12], e um modelo teórico ainda não foi proposto para explicar os dados experimentais.

2.4 Métodos de Preparação de Manganitas

Jonker e Van Santen [1] obtiveram por reação do estado sólido amostras policristalinas espessas de $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, A sendo Ca, Ba e Sr. Eles misturaram óxidos e carbonatos dos metais, nas proporções desejadas, e os moeram na presença de água ou metanol durante uma hora para obter uma mistura homogênea. A seguir o material foi seco a 1000°C . O produto foi novamente moído e sinterizado. Após a prensagem do pó na forma de discos ou varetas, foi realizado o tratamento térmico final (ver diagrama da figura 2.7).

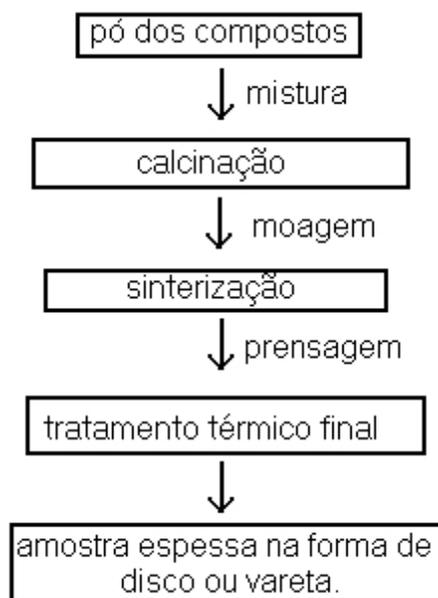


Figura 2.7: Diagrama da técnica usada por Jonker e Van Santem.

Nesse mesmo trabalho, eles prepararam amostras a partir de uma via química, onde soluções de nitratos dos metais são misturados nas proporções desejadas e da mistura os metais são co-precipitados adicionando-se à solução amônia, carbonato de amônia e peróxido de hidrogênio, ou uma solução de carbonato de cálcio. A

preparação por este método apresenta maior reatividade. Os dois métodos produzem amostras com as mesmas propriedades.

Amostras monocristalinas de (La,Pb)MnO₃ foram obtidas em 1969 por Morish, Leung, Searle e Wang [28]-[30], usando a técnica de fluxo. Nesta técnica são colocados em um cadinho La₂O₃, MnO₂ e PbO-PbF₂. O sistema é colocado em um forno tipo mufla, onde é mantido por um certo tempo numa temperatura um pouco acima do ponto de fusão dos compostos, para uma completa homogeneização. O esfriamento do forno deve ocorrer a uma taxa bem lenta, seguido por decantação do fluxo. A última fase é o esfriamento do cadinho até a temperatura ambiente, e a separação mecânica dos cristais. Eles conseguiram nesse trabalho monocristais com volume máximo de 0,15 cm³.

Amostras policristalinas de alta qualidade podem ser obtidas pela técnica de Sol-Gel. Um diagrama dessa tecnologia é mostrada na figura 2.8. Nesta técnica os metais são misturados formando uma solução. Por evaporação obtém-se o Gel. Com um tratamento térmico conveniente obtém-se cerâmicas densas. Observe no diagrama que com a tecnologia Sol-Gel pode-se obter vários produtos finais. Uma outra técnica química que produz amostras de alta qualidade é a de auto-combustão. Nesta técnica os nitratos dos metais, nas proporções desejadas, são colocados num recipiente junto com o material inflamável. O processo é exotérmico e ao final da reação obtém-se o pó do material com um grau de pureza bastante elevado.

A partir de amostras espessas, pode-se fazer filmes finos usando-se várias técnicas, tais como "sputtering", PLD (Deposição por Laser Pulsado), spin coating, entre outras.

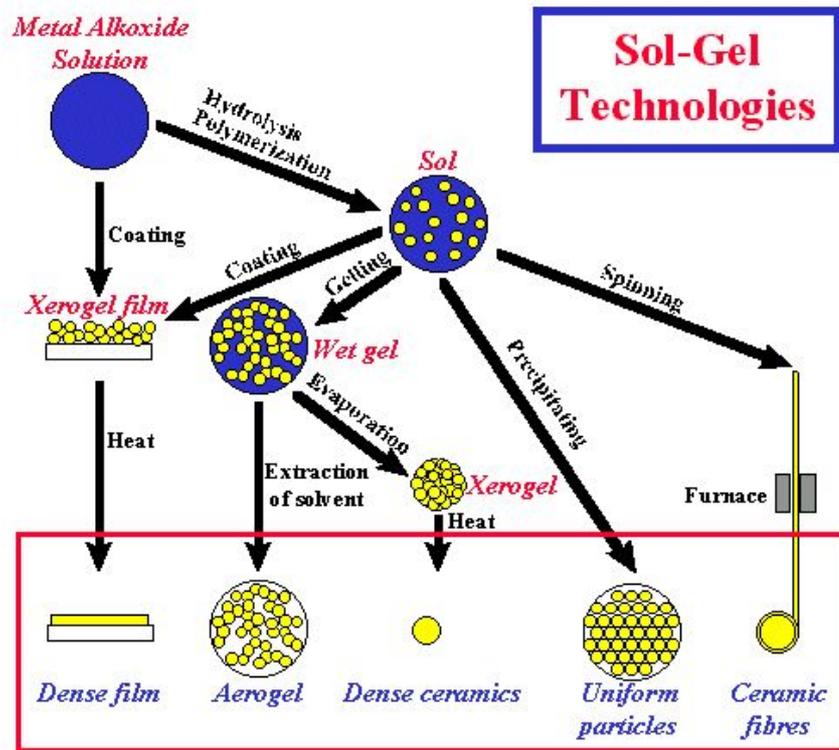


Figura 2.8: Tecnología Sol-Gel.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo descreveremos a parte instrumental e experimental do trabalho. Para uma investigação rápida das amostras, medir T_P , desenvolvemos um sistema tipo dedo frio bastante simples e econômico. Nas medidas com corrente alternada desenvolvemos um circuito diferencial para nos certificar de que a corrente no circuito se mantinha constante ao longo do experimento. A automação dos equipamentos usados nos experimentos foi feita usando-se um software comercial, LabView, desenvolvido pela National Instruments.

3.1 Criostato de nitrogênio/ar líquido

Descreveremos nesta seção um sistema tipo dedo-frio de fácil montagem, que opera numa faixa de temperatura desde 110 K a 320 K. A idéia surgiu da necessidade de se fazer medidas de magnetotransporte a baixos campos, cobrindo-se uma boa faixa de temperatura, sem a necessidade de um grande aparato experimental e sem um elevado gasto financeiro exigido no uso de um criostato comercial.

Um sistema de controle de temperatura necessita basicamente de duas fontes

de calor, uma fria e outra quente. Na figura 3.1 temos o diagrama do sistema. Utilizamos como substância fria ar líquido, cuja temperatura é 78,8 K, colocado em um becker criogênico com capacidade de 8 litros. O dedo frio é feito de duas hastes de cobre atarraxadas entre si, sendo que a inferior fica submersa em ar líquido. Isso permite variar a resistência térmica, dando ao sistema maior operacionalidade. A fonte quente consiste de um fio resistivo, enrolado em volta de uma base de cobre atarraxada à parte superior do dedo frio. A temperatura é lida através de um termopar de cobre-constantan, que opera muito bem na faixa de 20 K a 500 K. O controle de temperatura é feito por um controlador comercial de temperatura (OXFORD ITC503). A amostra fica protegida da umidade por um vácuo criogênico, criado após o sistema ser tampado e esfriado. Apesar da temperatura ser controlada

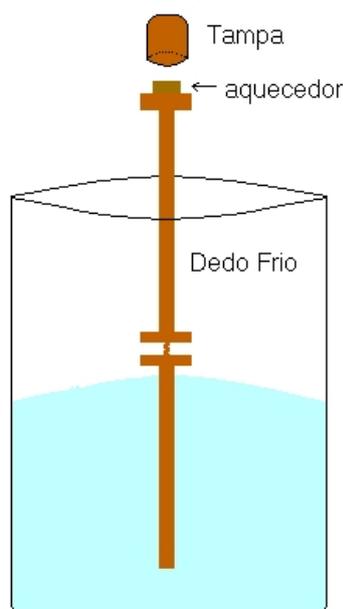


Figura 3.1: Diagrama do sistema tipo dedo-frio usado em medidas de magnetotransporte a campos baixos.

por um controlador comercial, tal controle poderia ser feito usando-se uma fonte de

corrente e um voltímetro. Com o voltímetro mede-se a diferença de potencial (ddp) no termopar. Como a relação entre a ddp e a temperatura em um termopar tem um comportamento conhecido, facilmente levanta-se a curva de calibração. Com esta informação, pode-se controlar a corrente que passa pelo aquecedor e com isso a temperatura.

3.2 Criostato de hélio líquido

As medidas com campos de até 6 T foram feitas em um criostato comercial, cujo diagrama simplificado é mostrado na figura 3.2. Neste sistema pode-se fazer medi-

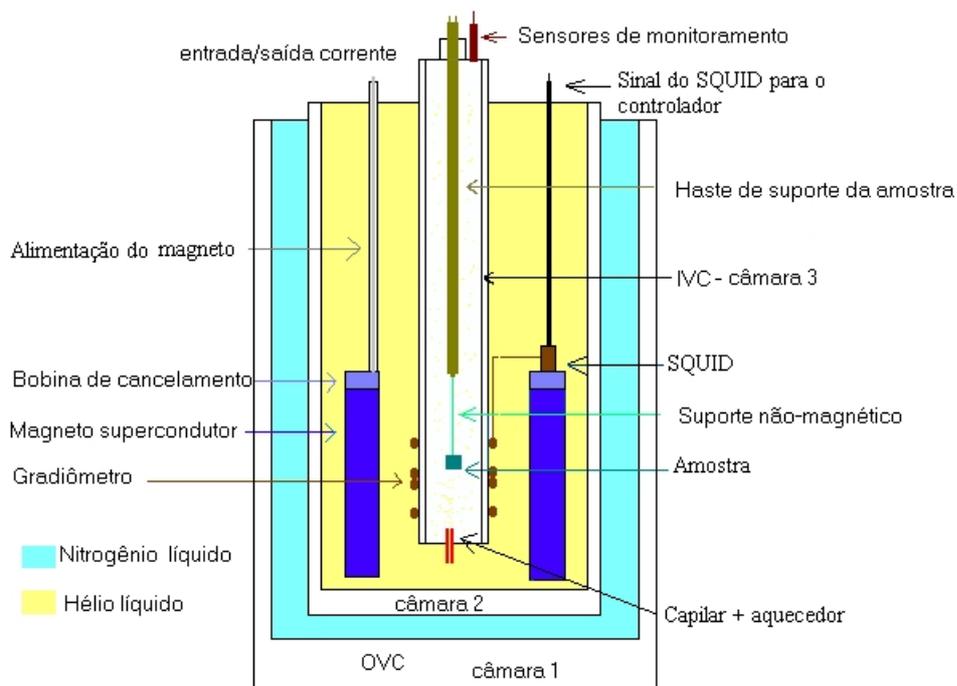


Figura 3.2: Diagrama simplificado do criostato.

das tanto de transporte como de magnetometria por SQUID. O sistema é protegido

de interferências causadas por vibrações mecânicas sendo colocado sobre um banco de areia e envolto num sistema feito de espuma, para um isolamento acústico. O isolamento térmico é feito da seguinte forma: o reservatório onde é colocado nitrogênio líquido (LN₂), cuja temperatura é de 77 K ou ar líquido a 78,8 K, é isolado termicamente do ambiente pela câmara 1, OVC (Out Vacuum Chamber). Na segunda câmara também se faz vácuo para minimizar a transferência de calor entre o reservatório contendo hélio líquido (LHe₄), a 4,2 K, e o reservatório contendo LN₂. A bobina supercondutora, alimentada por uma fonte de corrente OXFORD PS120, o gradiômetro, e o sensor SQUID ficam submersos em LHe₄. A terceira câmara é a IVC (Inner Vacuum Chamber) que isola o reservatório de LHe₄ da câmara onde fica amostra. Um capilar permite a passagem de LHe₄ do reservatório para a região onde fica a amostra. O controle de temperatura é feito regulando-se a passagem de LHe₄ por uma válvula agulha, e por um aquecedor colocado na saída do capilar por onde o hélio líquido é bombeado. Com esse sistema consegue-se atingir uma temperatura de 1,5 K.

3.3 Medidas de Resistividade Elétrica dc e ac

As medidas de resistividade elétrica dc e ac foram feitas usando a técnica de quatro pontas. Os contatos foram feitos usando-se fios de cobre, soldados à amostra com tinta de prata. A principal vantagem dessa técnica é a eliminação da resistência de contato, que pode em alguns casos ser da mesma ordem de grandeza da resistência da amostra.

Nas medidas de resistividade elétrica dc, foi utilizado um gerador de corrente LakeShore CCS-EXB Sw-9 operando com uma corrente de 0.5 μ A. A voltagem foi medida com um multímetro digital Agilent 34401A.

Para as medidas de resistividade ac usou-se um gerador de sinais Agilent 8648A que gera uma voltagem ac e não uma corrente. É necessário portanto "transformá-lo" em um gerador de corrente. A princípio, a simples inserção de um resistor na saída do gerador seria necessária, mas os efeitos de alta frequência deixavam uma incerteza no valor da corrente que passava pelo circuito. Como se deseja que a corrente que passa pelo circuito seja constante, para que as variações detectadas pelo lock-in sejam devidas, exclusivamente, às variações nas propriedades da amostra estudada, faz-se necessário medir exatamente a corrente que passa pelo circuito, sem "roubar" corrente do mesmo. Para isso usou-se um circuito diferencial, figura 3.3, com alta impedância de entrada. Medindo-se a diferença de potencial em cima do resistor, colocado na saída do gerador de sinais, e sabendo-se o valor da resistência, temos a corrente que passa pelo circuito. Em nosso experimento a corrente utilizada foi de $0.5 \mu\text{A}$.

As medidas dc e ac foram efetuadas aquecendo-se o sistema tanto para medidas a campo nulo como a campo aplicado. As variações detectadas pelo circuito

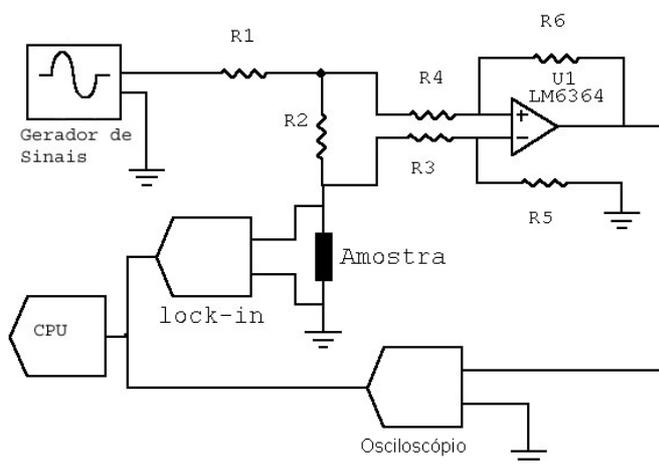


Figura 3.3: Diagrama da montagem experimental para medidas de magnetoimpedância.

diferencial até a frequência de 3 MHz são muito pequenas, devidas somente a flutuações da rede. A ddp, bem como a fase sobre a amostra foram medidos usando-se um "Lock-In" da Stamford, modelo SR844. A ddp sobre o resistor foi feita com um osciloscópio da Agilent 54616B.

3.4 Amostras utilizadas no trabalho

A amostra de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ foi preparada a partir da reação do estado sólido, com uma mistura estequiométrica de La_2O_3 , CaCO_3 , e MnO_2 . Os pós são misturados e calcinados. A seguir vem o processo de sinterização, que consiste num tratamento térmico por várias horas. Finalmente o pó resultante é prensado e novamente sinterizado. A amostra de $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ foi preparada pelo método de Sol-Gel. As amostras apresentam uma única fase, conforme análise de raio-X. As dimensões das amostras, em milímetros, são $5,60 \times 1,40 \times 3,00$ para $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $6,10 \times 2,35 \times 2,00$ para $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentaremos dados de resistividade elétrica dc e ac feitos nas amostras de $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ aplicando-se campos magnéticos de até 6 T e frequências de até 3 MHz. A temperatura foi variada desde 50 até 300 K. Em ambas as amostras uma brusca transição metal-isolante, caracterizada por um máximo na curva de resistividade elétrica dc versus temperatura a campo magnético nulo, é observada. O comportamento apresentado por esses materiais quando submetidos a corrente dc e ac são distintos, principalmente no regime de altas frequências, onde dois máximos na curva de resistividade elétrica ac em função da temperatura são observados, sendo mais pronunciado na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. A magnetorresistência (MR) e a magetoimpedância (MI) foram calculadas pela relação

$$100 \times \frac{\rho_{ref} - \rho}{\rho_{ref}}. \quad (4.1)$$

Note que com essa definição o valor máximo de magnetorresistência e/ou magetoimpedância será de 100%.

4.1 $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

4.1.1 Medidas de resistividade elétrica dc

Na figura 4.1 os dados de resistividade elétrica dc a campo magnético nulo mostram que a temperatura de transição metal-isolante T_P é de 260 K. A aplicação de um

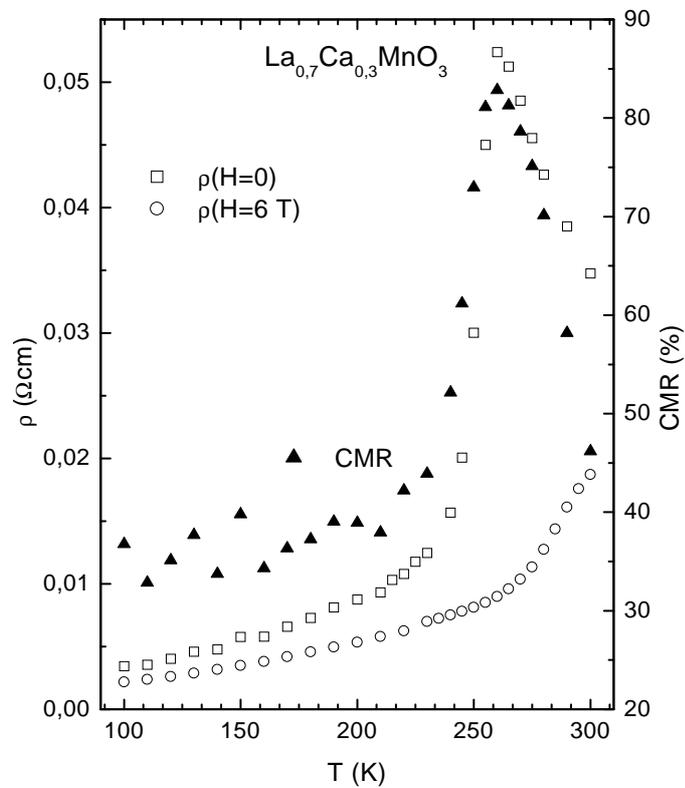


Figura 4.1: Resistividade elétrica dc vs. temperatura e CMR em $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

campo magnético diminui a resistividade elétrica e desloca T_P para temperaturas mais altas. A magnetorresistência, calculada pela equação 4.1, tem valor máximo

de 83% em T_P .

4.1.2 Medidas de resistividade elétrica ac

As curvas de resistividade elétrica ac, figura 4.2, apresentam um máximo em 255 K, exceto para a curva com frequência de 0,5 MHz. A aplicação de um campo

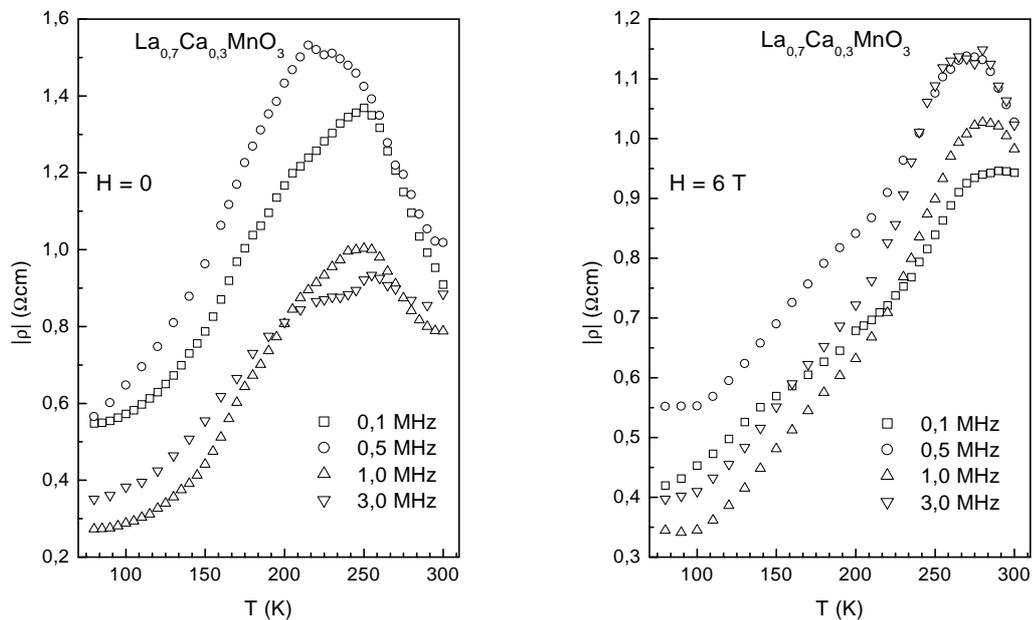


Figura 4.2: Módulo da resistividade elétrica ac vs. temperatura em $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ para várias frequências a campo magnético nulo e a 6 T.

magnético desloca o máximo para temperaturas mais elevadas, mas não de forma tão pronunciada quanto nas medidas dc. Observe que em 3 MHz a curva começa a apresentar uma anomalia.

Na figura 4.3, a magnetoimpedância é mostrada em função da temperatura. Observe que a MI apresenta um máximo em 210 K, exceto para a curva de frequência

de 3 MHz, onde a variação máxima ocorre em 190 K.

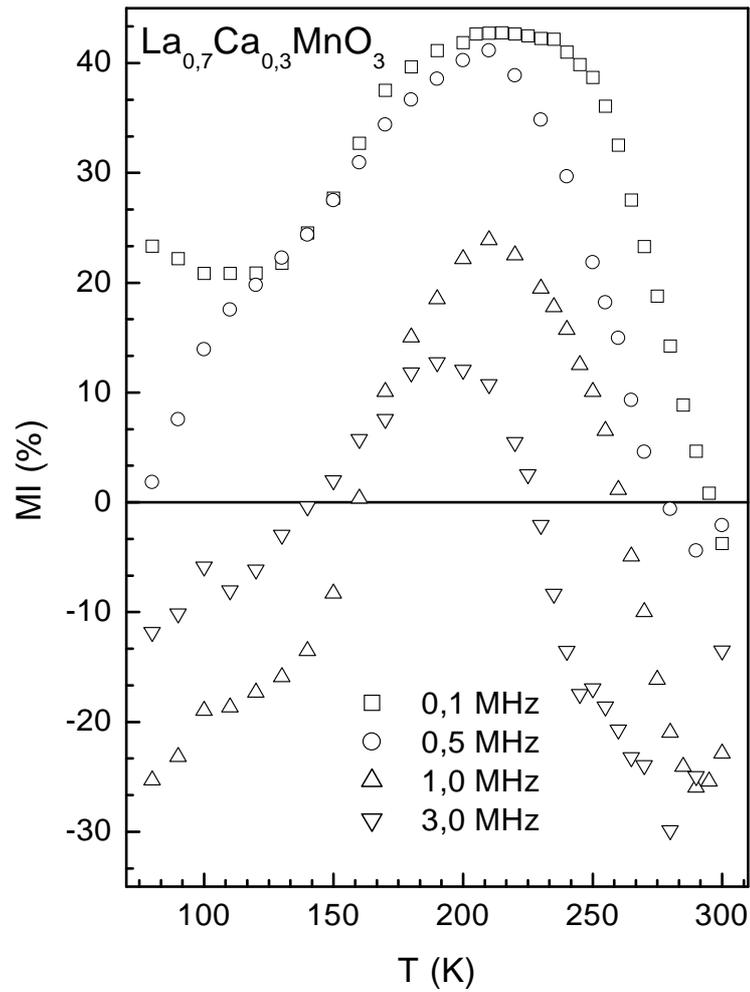


Figura 4.3: Magnetoimpedância vs. T, calculada com relação a um campo magnético de 6 T, para várias frequências em $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Note ainda que para baixas frequências a magnetoimpedância é positiva, exceto para temperaturas próximas a ambiente. Com o aumento da frequência, a magnetoimpedância é positiva apenas numa região próxima a T_P . Em 3 MHz a magnetoimpedância negativa é maior que a positiva.

Uma vez que o Lock-In mede tanto o módulo da voltagem ac como sua fase, é importante distinguir as contribuições devidas a parte real e a parte imaginária da impedância. Veja na figura 4.4 que para a frequência de 3 MHz a curva apresenta dois máximos. Com a aplicação de um campo magnético a resistividade elétrica é diminuída e as curvas apresentam apenas um pico deslocado para temperaturas mais altas.

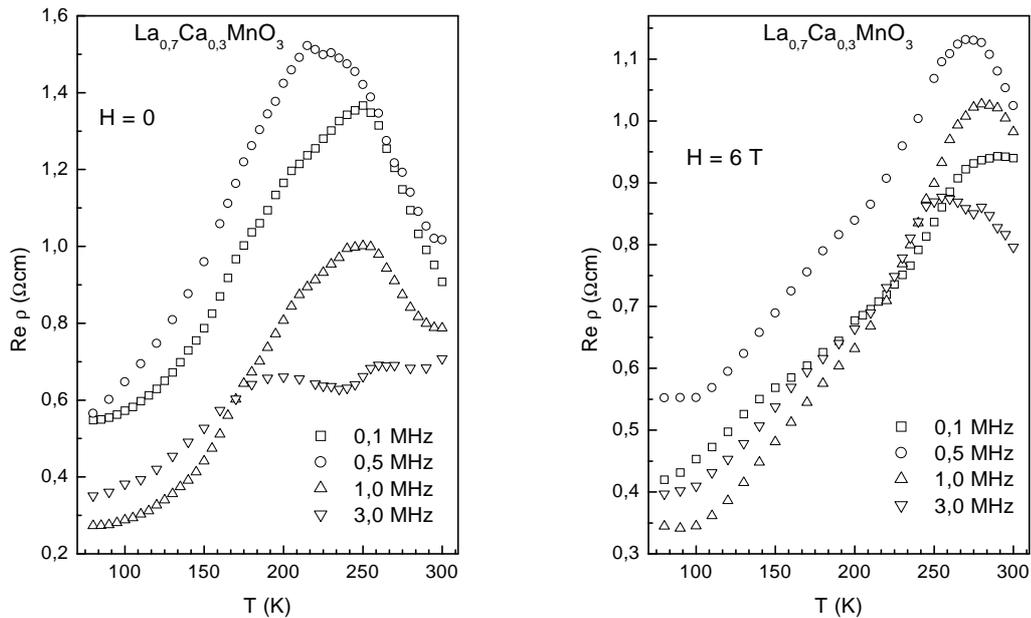


Figura 4.4: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Parte real da resistividade elétrica a campo magnético nulo e a 6 T.

Na parte imaginária, figura 4.5, onde estão embutidas as partes capacitivas e indutivas, a aplicação do campo magnético diminui a intensidade da resistividade elétrica para baixas frequências, mas em 3 MHz observa-se um sensível aumento.

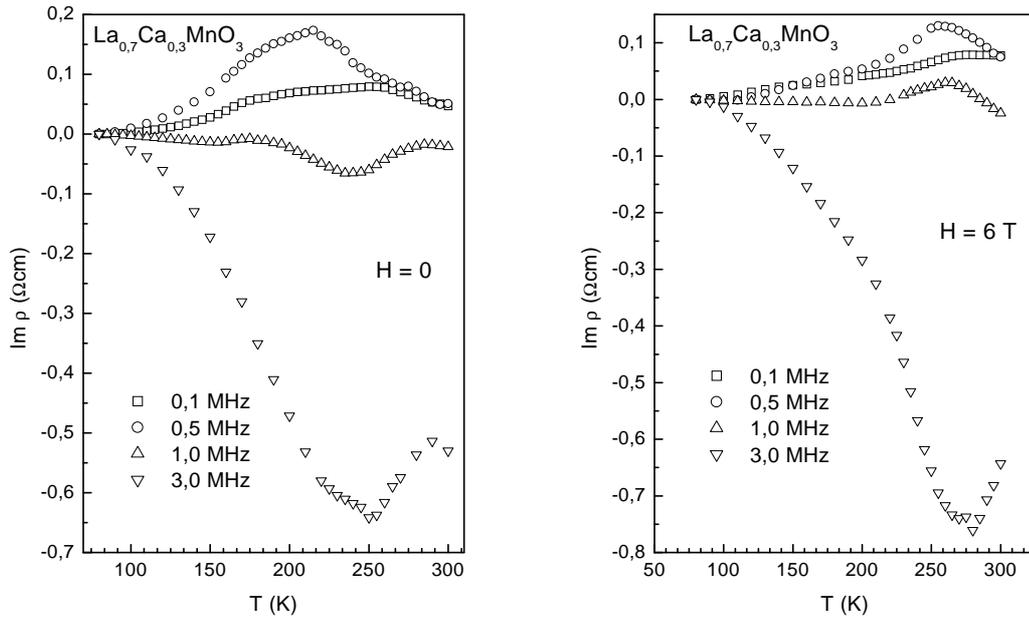


Figura 4.5: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Parte imaginária da resistividade elétrica a campo magnético nulo e a 6 T.

Na figura figura 4.6, as curvas de magnetoimpedância em função do campo aplicado em cima da transição metal-isolante mostram uma variação máxima de 45% para magnetoimpedância e 60% para magnetorresistência. Observe que a maior variação acontece em campos magnéticos de até 3 T. Acima desse valor de campo a MR e a MI apresentam menor variação.

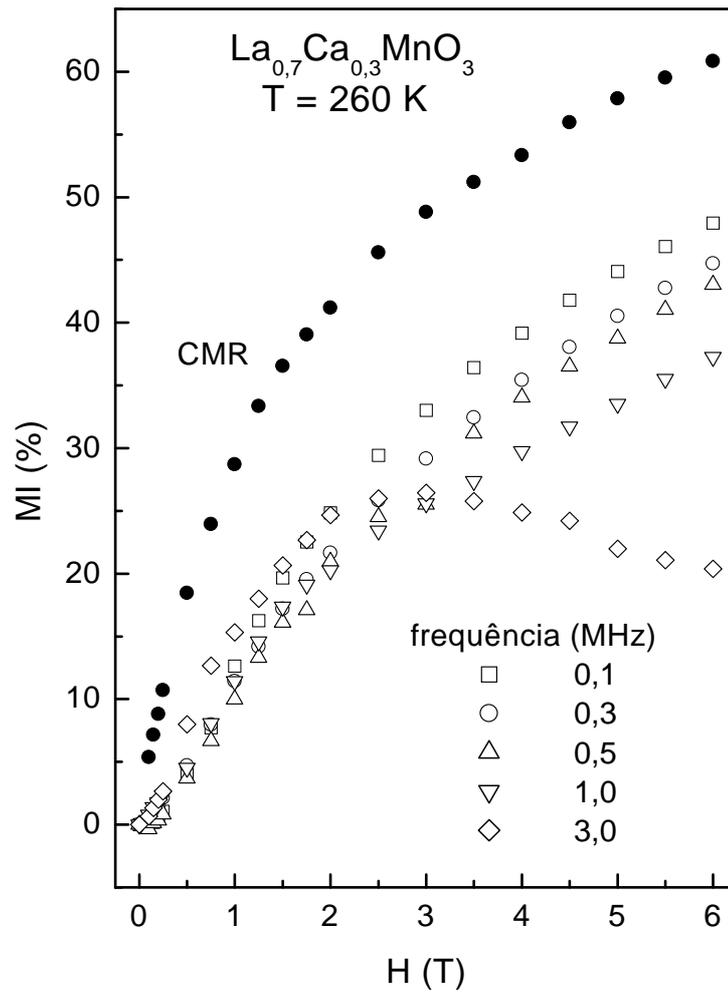


Figura 4.6: MR e MI vs. campo magnético.

4.2 $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$

4.2.1 Medidas de resistividade elétrica dc

Na figura 4.1 os dados de resistividade elétrica dc a campo magnético nulo mostram T_P em 167,5 K.

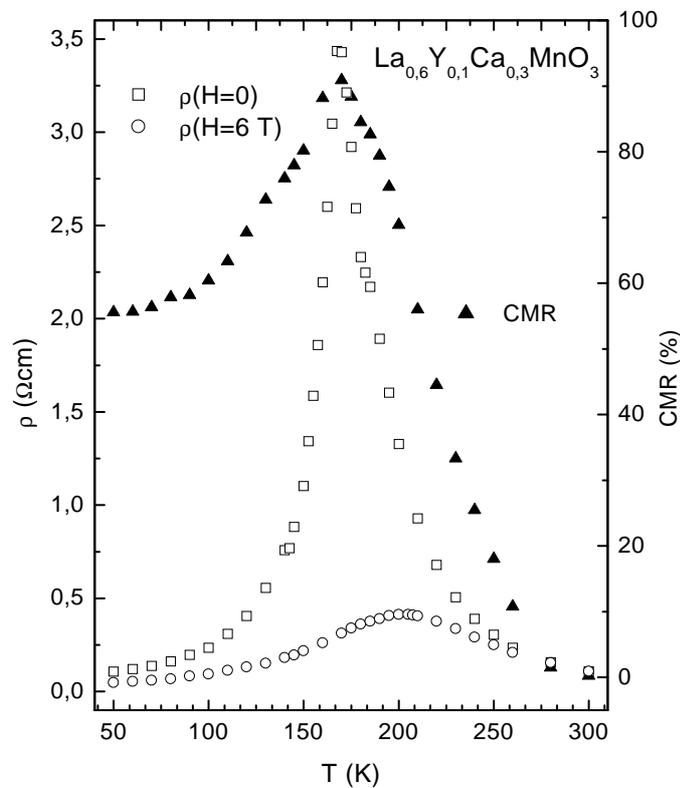


Figura 4.7: Resistividade elétrica dc a campo magnético nulo e a 6 T na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Com a aplicação de um campo magnético de 6 T o máximo da curva é deslocado para temperaturas mais altas. Veja que a magnetorresistência atinge um valor

máximo de 91% justamente em T_P . Observe ainda que a curva começa a apresentar desvio a partir de 260 K, justamente a temperatura de transição metal-isolante da amostra sem Y.

4.2.2 Medidas de resistividade elétrica ac

Duas regiões bem distintas são observadas nas curvas de resistividade elétrica ac, figura 4.8: uma para baixas frequências, onde há um pico estreito da curva de resistividade e outro para altas frequências, onde se observa dois picos, um acima de T_P e outro abaixo de T_P . Com um campo magnético aplicado de 6 T os dois picos evoluem para apenas um e as curvas ficam mais suaves.

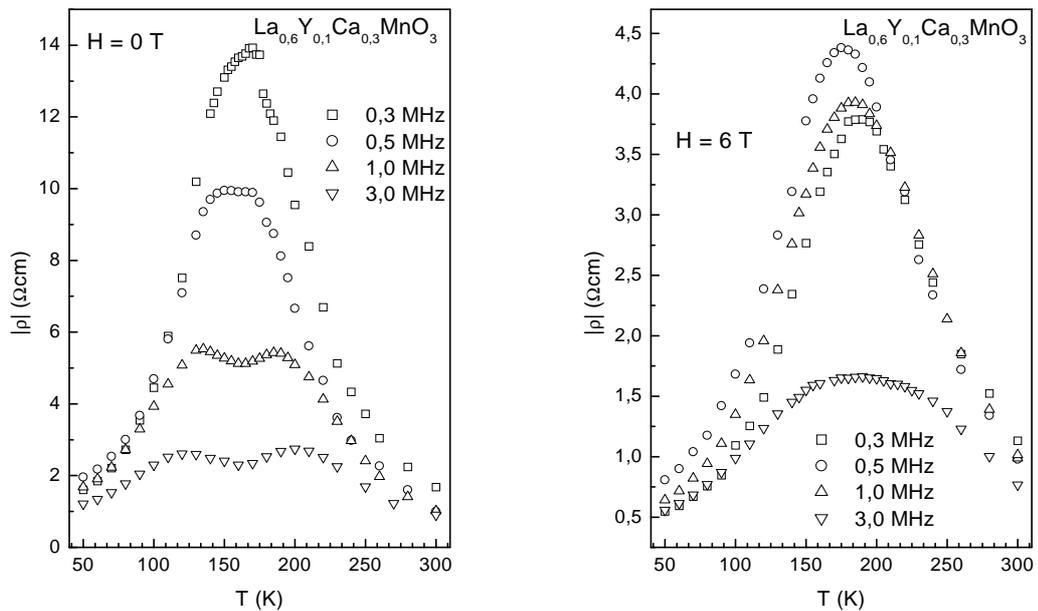


Figura 4.8: $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: Módulo da resistividade elétrica ac vs. temperatura para campo magnético nulo e campo magnético de 6 T.

Na figura 4.9 plotamos as temperaturas onde a resistividade elétrica ac é máxima em função da frequência.

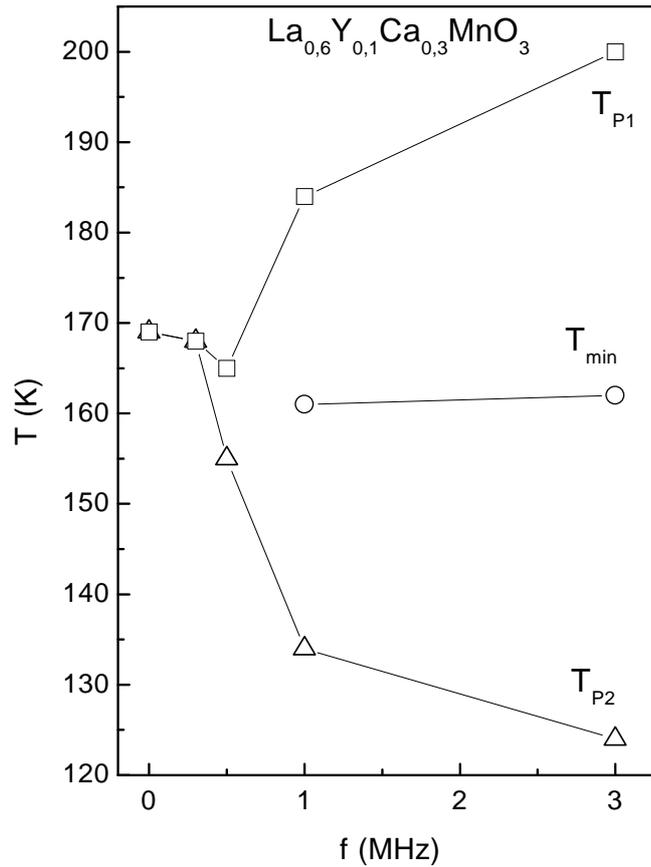


Figura 4.9: Separação entre os pontos de máximo da resistividade elétrica ac em $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Estamos usando uma definição para se determinar T_P similar àquela usada em medidas dc, ou seja, o ponto de máximo da curva de resistividade a campo magnético nulo. Veja que o mínimo em altas frequências não sofre deslocamento. A

diferença de temperatura entre os máximos da resistividade elétrica atinge 85 K em 3 MHz.

Observe na figura 4.10 que com o aumento frequência, a magnetoimpedância máxima desloca-se gradativamente para temperaturas mais baixas. Veja ainda que

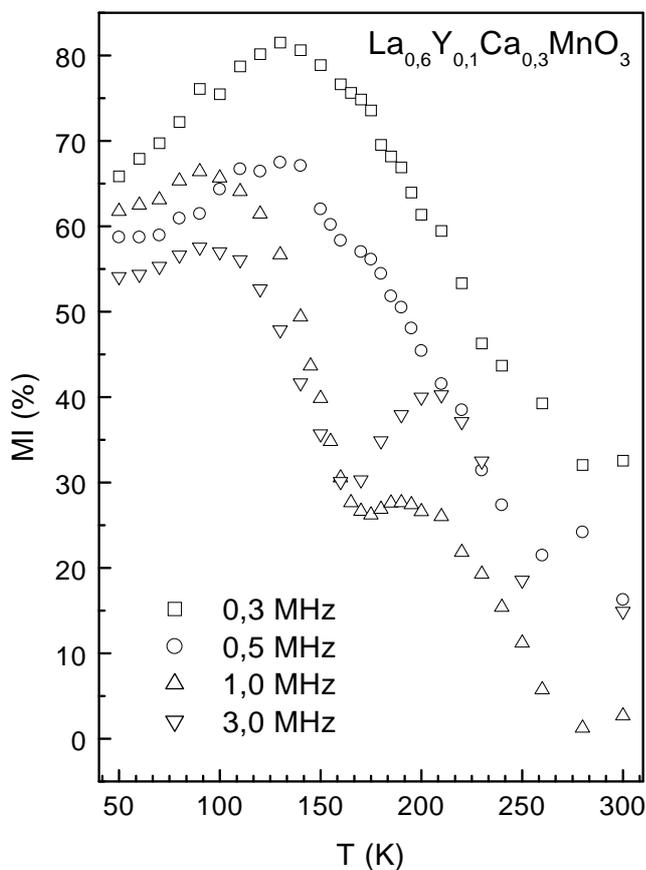


Figura 4.10: Magnetoimpedância vs. temperatura, calculada em relação a 6 T, em $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

há um segundo máximo para as frequências de 1 e 3 MHz.

Medidas variando-se o campo magnético aplicado, para a frequência de 3 MHz (figura 4.11), mostram a evolução gradativa dos dois picos para apenas um. A magnetoimpedância, calculada em relação a $H = 1 T$, apresenta um máximo um pouco acima de T_P . Em 3 T a magnetoimpedância já alcança um valor bastante elevado. Veja que a aumento da MI de 3 T a 6 T é muito menor que o aumento observado de 1 T a 3 T.

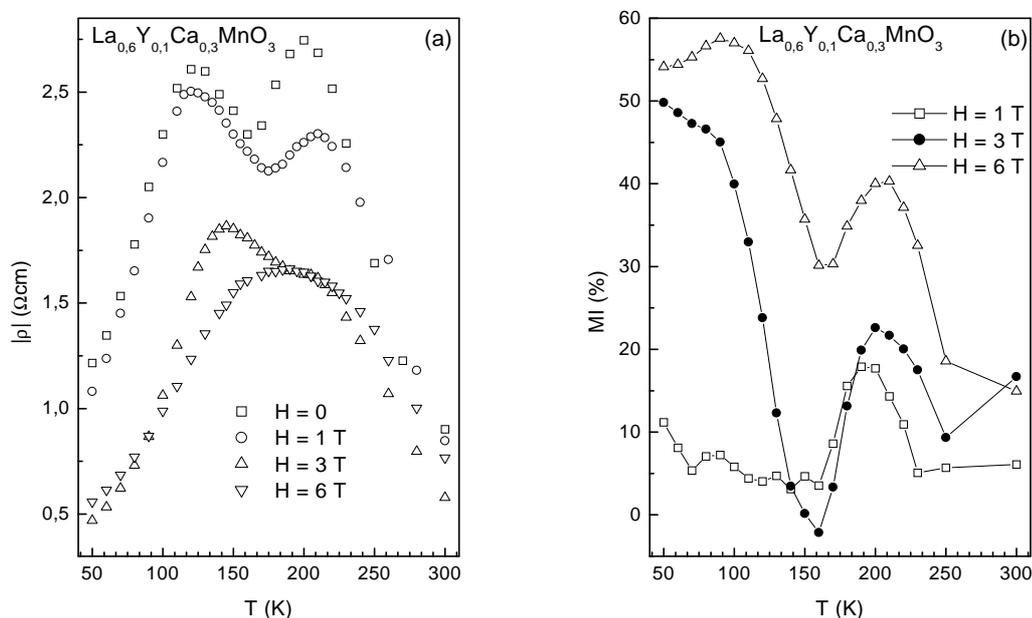


Figura 4.11: $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Módulo da resistividade elétrica ac vs. temperatura em 3 MHz para diversos valores de campo (a) e magnetoimpedância vs. temperatura para vários valores de campo (b). As linhas contínuas servem apenas de guia para os olhos.

Na figura 4.12, apresentamos dados das partes real e imaginária da impedância em 3MHz como função do campo magnético aplicado. Observe que o máximo acima de T_P é mais influenciado pelo campo magnético do que o máximo abaixo de T_P .

Na parte imaginária vemos um comportamento bastante diversificado. Para $H=0$ T, a curva começa de zero e, a medida que aumentamos a temperatura, a resistividade elétrica vai diminuindo até 100 K, de onde aumenta, passando por zero em um ponto entre 120 e 125 K, atingindo um máximo em 160 K e depois diminuindo até 220 K, de onde aumenta novamente. Para campos magnéticos de 1, 3 e 6 T a parte imaginária da impedância é sempre negativa, exceto para temperaturas próximas à ambiente. Em 1 e 3 T, a inclinação da curva é negativa inicialmente, torna-se positiva, muda de sinal e finalmente volta a ser positiva. Em 6 T a inclinação muda de sinal apenas uma vez, em torno de 190 K.

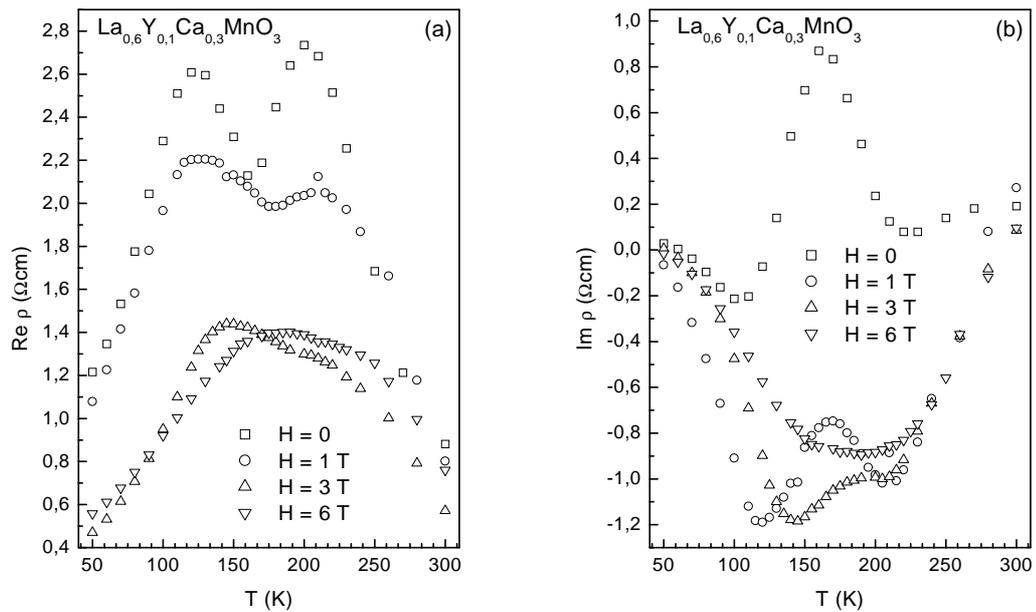


Figura 4.12: $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Parte real resistividade elétrica ac vs. temperatura em 3 MHz para diversos valores de campo(a). Parte imaginária (b).

Na figura 4.13, a separação dos picos em função da frequência e do campo fica

mais evidente. Veja que, a partir de 0,5 MHz, a curva já apresenta dois máximos. Nessa frequência, o pico acima de T_P é menor que o abaixo de T_P . Em 1 MHz, os picos são iguais e em 3 MHz, o pico acima de T_P é maior que o abaixo de T_P . Com a aplicação de um campo magnético de 6 T os dois picos da parte resistiva evoluem para apenas um.

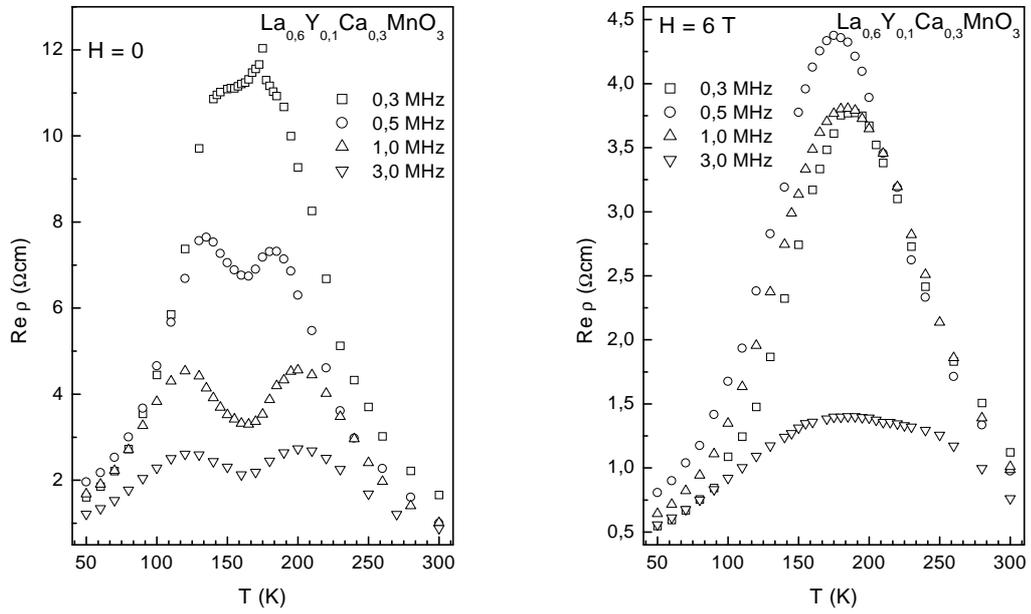


Figura 4.13: Parte real da resistividade elétrica a campo nulo e a 6 T na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

A parte imaginária, mostrada na figura 4.14, é fortemente influenciada pela frequência da corrente ac. Para campo nulo, até 1 MHz, a contribuição imaginária da impedância é negativa para toda a faixa de temperatura estudada. Para 3 MHz, a contribuição imaginária é positiva a partir de 120 K com um máximo em torno de T_P . Com campo de 6 T, a reatância é positiva, com um platô em torno de T_P .

Em 0,5 MHz, a inclinação da curva é positiva até 120 K, onde muda de sinal. Um pouco acima de T_P a reatância tem um mínimo negativo. A inclinação fica positiva, passando por zero entre 200 e 210 K e mudando de sinal acima de 240 K. As curvas para 1 e 3 MHz apresentam reatância negativa tendo um mínimo acima de T_P .

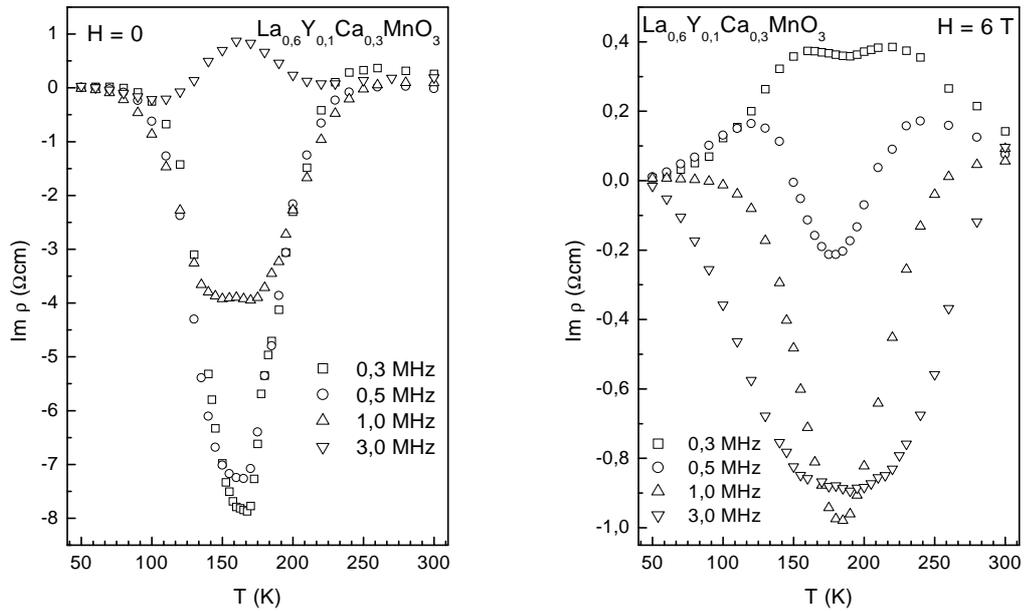


Figura 4.14: Parte imaginária da resistividade elétrica a campo nulo e a 6 T na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

A magnetoimpedância em função do campo atinge um valor máximo de 74% para baixas frequências, enquanto a magnetorresistência atinge 90% (figura 4.15). A mudança de comportamento em 3 MHz se deve ao fato do deslocamento da magnetoimpedância máxima, conforme visto na figura 4.10.

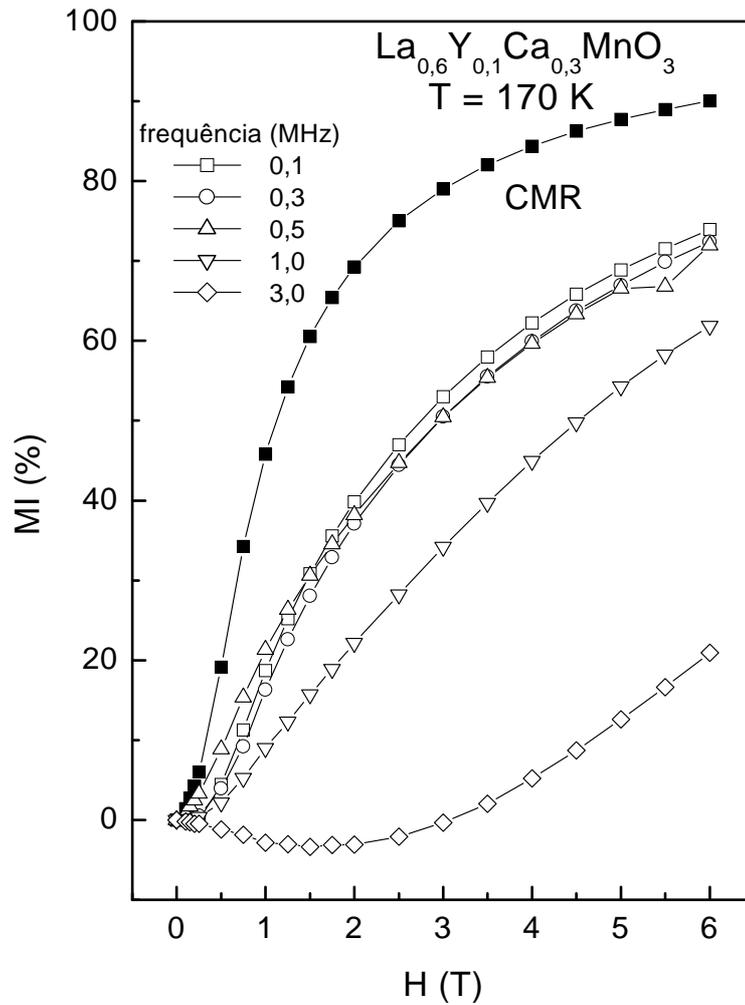


Figura 4.15: Magnetoimpedância vs. campo em $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Capítulo 5

Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados apresentados no capítulo 4. Em ambas as amostras as curvas de resistividade elétrica dc a campo nulo mostram uma brusca transição metal-isolante (figuras 4.1 e 4.7). Para temperaturas acima de T_P , a energia térmica é maior que a interação entre os spins, e a condução acontece através de ativação térmica, como em um semicondutor. À medida que esfriamos a amostra, a interação entre os spins começa a competir com a energia térmica e teremos na amostra a formação de ilhas magnéticas com interação de curto alcance. Diminuído ainda mais a temperatura, essas regiões ferromagnéticas crescerão e haverá um caminho de condução por toda a amostra (percolação), fazendo com que a resistividade elétrica da amostra diminua, resultando em um comportamento metálico. Medidas de microscopia de força magnética realizadas recentemente por Alex de Lozanne e colaboradores, mostram tal formação de ilhas magnéticas em manganitas [31]. Com aplicação de um campo, os domínios ferromagnéticos tendem a se alinhar e o salto eletrônico do portador de carga é favorecido, diminuindo a resistividade elétrica e fazendo com que o máximo da curva de resistividade elétrica aconteça em temperaturas mais elevadas. O campo magnético favorece também o aumento das regiões

ferromagnéticas, criando um caminho de percolação. A transição metal-isolante T_P na amostra $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ ocorre muito próximo da transição ferro-para T_C obtida em medidas de magnetização [32], enquanto que na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, T_P está acima de T_C conforme [33], [14] e [34]. Um vez que o raio iônico do Y é menor que o de La, o ângulo de ligação entre $Mn - O - Mn$ é menor. Isto faz com que a temperatura de transição metal-isolante caia para 167,5 K (figura 4.7), bem menor que para a amostra sem Y, 260 K (figura 4.1), e a resistividade elétrica aumente em torno de T_P por um fator de 70, (0,05 Ωcm amostra sem Y e 3,5 Ωcm na amostra com Y), mostrando a correlação entre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas.

Nas medidas ac, as curvas da parte real da impedância mostram uma diminuição da resistividade elétrica em torno de T_P com o aumento da frequência. Isto se deve à janela de tempo em que a medida é realizada. Quanto maior a frequência, mais momentos magnéticos momentaneamente alinhados serão captados e a resistividade elétrica da amostra será menor. Em torno de T_P , há uma competição de fases, e o sistema é fortemente influenciado por qualquer parâmetro externo. Nas figuras 4.4, 4.5, 4.13 e 4.14 vemos como as partes real e imaginária da impedância variam com a frequência e a temperatura. A parte imaginária só apresenta grande variação em torno de T_P . Nessa faixa de temperatura há uma distribuição quase igual de ilhas ferromagnéticas em regiões não magnéticas e esse arranjo se comporta como vários capacitores [35], dando uma contribuição maior da parte imaginária da impedância. Em temperaturas longe de T_P a amostra ou é predominantemente metálica ($T \ll T_P$) ou predominantemente isolante ($T \gg T_P$), não tendo portanto efeitos do tipo capacitivo. Na figura 4.12 vemos que a aplicação do campo além de alinhar os domínios magnéticos favorece o seu crescimento, em detrimento das regiões não magnéticas. Para campo magnético nulo, as ilhas magnéticas estão orientadas

aleatoriamente. Com a aplicação do campo magnético a magnetização das ilhas tendem a se alinhar favorecendo o salto eletrônico. Na parte imaginária, para um campo de 1 T a parte imaginária já assume um comportamento completamente diferente do observado a campo nulo.

Na figura 5.1 medidas de MI em baixos campos magnéticos realizadas no cristato descrito na seção 3.1, mostram um efeito de histese apenas na amostra com Y. Isto sugere que a adição de Y induz uma anisotropia aleatória na amostra.

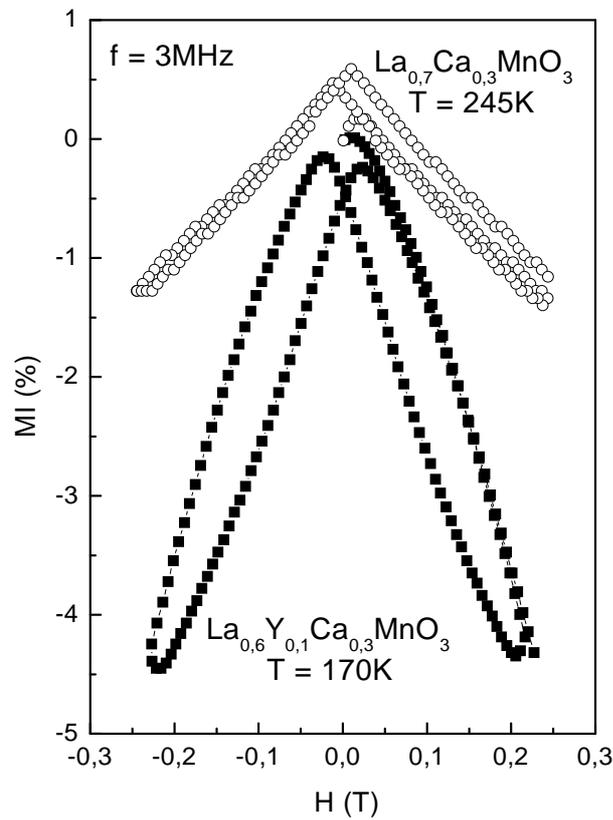


Figura 5.1: Histerese na magnetoimpedância.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Em nosso trabalho investigamos as amostras $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Ambas apresentam MR e MI bastante elevadas sendo que na amostra com Y esses efeitos são maiores, mas acontecem em temperaturas bem menores. A estrutura de dois máximos na resistividade elétrica ac se mostra mais pronunciada na amostra com Y. Na amostra sem Y a MI apresenta uma mudança de sinal, o que não é verificado na amostra com Y. Observamos também que a parte imaginária da impedância é significativamente mais influenciada por H e f na amostra com Y do que na amostra sem Y e que tal influência se manifesta em torno de T_P .

O grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos (MMM) do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) junto com alunos e professores da pós-graduação em Ciência dos Materiais conseguiu produzir manganitas usando a técnica de Sol-Gel e está tentando produzir manganitas usando a técnica de autocombustão. Em colaboração como grupo de óptica, filmes finos usando PLD estão sendo crescidos a partir de amostras policristalinas espessas. Estamos desenvolvendo um sistema para fazer medidas de susceptibilidade magnética ac numa larga faixa de frequência, atualmente de 100 KHz a 10MHz. Isto nos per-

mitirá investigar a existência de comportamento tipo vidro de spin, conforme já foi reportado por Sundaresan *et al* [36]. Além do mais, um criostato de He3 está em fase final de implantação, o que nos permitirá estudar esses materiais em temperaturas muito baixas, da ordem de mK. Medidas de baixas temperaturas já foram realizadas no criostato de He4 e mostram que a resistividade apresenta um mínimo (figura 6.1).

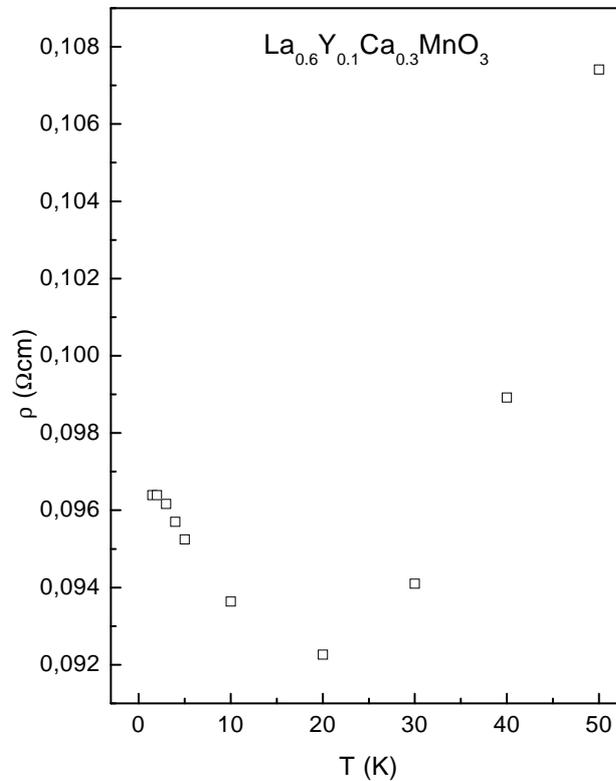


Figura 6.1: Resistividade elétrica de a campo nulo, na amostra $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Referências Bibliográficas

- [1] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, *Physica* 16 (1950) 337.
- [2] J. H. Van Santen, G. H. Jonker, *Physica* 16 (1950) 599.
- [3] C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403.
- [4] J. Volger, *Physica* 22, 707.
- [5] E. Wollan, K. Koehler, *Phys. Rev.* 100 (1955) 545.
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [7] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica B* 155 (1989) 362.
- [8] F. L. A. Machado, B. L. da Silva, S. M. Resende, C. S. Martins, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6593.
- [9] E. P. Harrison, G. L. Turney, H. Rowe, *Nature* 135, p. 961.
- [10] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S. W. Cheong, *Nature* 399 (1999) 560.
- [11] V. V. Srinivasu, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2866.

- [12] J. Hu, H. Qin, Y. Zhang, *Mat. Sci. Eng. B* 77 (2000) 280.
- [13] E. Verwey, P. Haaijman, F. Romeijni, G. van Oosterhout, *Philips Res. Rep.* 5 (1950) 173.
- [14] H.Y. Hwang, S-W Cheong, P. G. Radaelli, M. Maresio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 914.
- [15] J. B. Goodenough, M. Longo, *Landolt-Börnstein*, III/4, p. 126.
- [16] Y. Tomioka, A. Asamitu, Y. Tokura, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 024421.
- [17] P. Schiffer, A. Ramires, W. Bao, S-W Cheonh, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3336.
- [18] R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [19] S. Jin, T. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, L. Chen, *Science* 264 (1994) 413.
- [20] H. A. Kramers, *Physica* 1 (1934) 191.
- [21] P. H. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100 (1955) 675.
- [22] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* 118 (1960) 141.
- [23] K. Kubo, N. Ohata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 33 (1972) 21.
- [24] A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 5144.
- [25] A. J. Millis, B. I. Shraiman, R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 175.
- [26] A. J. Millis, R. Mueller, B. I. Shraiman, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5389.
- [27] A. J. Millis, R. Mueller, B. I. Shraiman, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5405.

- [28] A. Morrish, B. Evans, J. Eaton, L. Leung, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2691.
- [29] J. Leung, A. Morrish, C. Searle, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2697.
- [30] C. Searle, S. Wang, *Can. J. Phys.* 47 (1969) 2703.
- [31] N. Mathur, P. Littlewood, *Physics Today* January 2003, pag. 25.
- [32] M. F. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. J. Neumeier, J. D. Thompson, X. D. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 76 (1995) 860.
- [33] S. Jin, M. O'Bryan, T. H. Tiefel, M. McCormack and W. W. Rhodes, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 382.
- [34] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J. L. García-Muñoz and X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1122.
- [35] A. S. Carneiro, F. C. Fonseca and R. F. Jardim, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1.
- [36] A. Sundaresan, A. Maignan and B. Raveau, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 56.
- [37] A. E. P. Araújo, *Propriedades Magnéticas de Manganitas, Fitas Amorfas e Filmes Finos com Anisotropia Unidirecional*, Tese de Doutorado, UFPE (2002).
- [38] G. M. B. Castro, A. R. Rodrigues, F. L. A. Machado, R. F. Jardim, *Evidence of dynamical phase separation in $La_{0.6}Y_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$ manganite*, *J. Mag. Mag. Matt.* (2003), aceito para apresentação na ICM2003, Roma, Itália e submetido para publicação.
- [39] G. M. B. Castro, A. R. Rodrigues, F. L. A. Machado, A. E. P. Araujo, R. F. Jardim, A. K. Nigam, *Magneto-impedance measurements in bulk samples of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.6}Y_{0.1}Ca_{0.3}MnO_3$* , *J. of Alloys and Compounds* (2003), apresentado no VI LAW3M, Chihuahua, México e submetido para publicação.

[40] N. W. Ashcroft, I. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, (1976).

[41] F. Gebhard, *The Mott-Insulator transition: models and methods*, Springer (1997).