UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

ESTUDO DO COMPOSTO CERÂMICO MAGNETORRESISTIVO La-Ca-Mn-O DOPADO COM TERRAS RARAS

ENRIQUE PETER RIVAS PADILLA



ORIENTADOR: PROF. DR. SERGIO GAMA

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Física.

Abril de 1997



PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE ENRIQUE PETER RIVAS PADILLA

DATA: 04 / 04 / 97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Sergio Gama (Orientador do Candidato)

Runt a Repuerda Mich

- Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Contra Condra

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Este exempler corresponde a noticer final de fin de mechado derfundide plo duno Enriper Peter Rivs Aadelle & comole vele commer filgedor 15/7/17

Dedico esta tese a meus pais, minha família e aos meus amigos que sempre me apoiaram e incentivaram.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Sérgio Gama que, aceitando ser meu orientador, foi mais que um amigo, demostrando a sua dedicação, paciência e incentivo.

Ao Professor Dr. Flávio Gandra sem cuja colaboração não teria obtido os resultados.

Ao Professor Dr. Carlos A. Ribeiro pelos resultados de microssonda.

Ao pessoal do laboratório de baixas temperaturas: Maria del Carmen Zulueta, Cleusa Barnabe, Celia M. B. Anesi, Walter A. Valongo.

Meus agradecimentos para os colegas Antonio Medina, Edison Plaza e Adelino de Aguiar Coelho, que de uma forma ou de outra, coadjuvaram para a materialização deste trabalho.

À minha família pelo carinho e incentivo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS				
LISTA DE TABELAS	XIII			
RESUMO	XV			
1 INTRODUÇÃO	1			
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3			
2.1 Composto de tipo perovskite	3			
2.1.1 Preparação de manganatos	3			
2.1.2 Considerações cristalográficas	3			
2.2 Estudo das interações entre camadas d em metais de				
transição por C. Zener	6			
2.2.1 Princípios de Zener	6			
2.2.2 Estrutura de um cristal	7			
2.2.3 Propriedades magnéticas	7			
2.2.4 Observação dos experimentos por Zener	9			
2.2.5 Interação de troca dupla	10			
2.2.6 Experimentos de Jonker e J.H. Van Santen	14			
2.3 Magnetorresistência em compostos La-Ca-Mn-O	18			
2.3.1 Estrutura dos óxidos de manganês La-A-Ca-Mn-O				
$(A = Ba, Ca \in Sr)$	19			

2.3.2 Diagrama de fase magnético e magnetorresistência do	
composto policristalino La-Ca-Mn-O em volume	21
2.3.3 Magnetorresistência gigante em composto policristalino	
de La-Y-Ca-Mn-O em volume	30
2.3.4 Magnetorresistência gigante em filmes finos de óxidos	
La-Ca-Mn-O	33
2.3.5 Magnetorresistência dependente da espessura em filmes	
finos de La-Ca-Mn-O	37
2.3.6 Dependência da história magnética	40
2.4 Aplicações tecnológicas	42
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1 Introdução	45
3.2 Preparação das amostras	45
3.3 Técnicas de caracterização	48
3.3.1 Metalografia óptica	48
3.3.2 Microssonda eletrónica	48
3.3.3 Raios-X	50
3.3.4 Magnetorresistência	50
3.3.5 Magnetização	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 Introdução	60
4.2 Resultados e observações	60
4.2.1 Propriedades estruturais	60
4.2.2 Propriedades magnéticas	72
4.2.3 Propriedades de transporte	77

5 CONCLUSÕES E COMENTARIOS	90
5.1 Conclusões	90
5.2 Trabalhos futuros	91
ABSTRACT	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 Estrutura da célula unitária de Perovskite.	4
Fig. 2.2 Postulado do arranjo de spin antiferromagnético em V, Cr , Mo, Ta e W .	7
Fig. 2.3 Magnetização de saturação M_s como função da temperatura T	
para cristais mistos. I)La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃ e II)La _{0.70} Sr _{0.30} MnO ₃	14
Fig. 2.4 Temperatura de Curie de $(La, Ca)MnO_3$.	15
Fig. 2.5 Magnetização de saturação acima de 20.4 K de(La, CaMn) O_3	15
Fig. 2.6 Temperatura de Curie de (La,Sr)MnO ₃ .	15
Fig. 2.7 Magnetização de saturação acima de 20.4 K de(La, Sr)MnO ₃	15
Fig. 2.8 Temperatura de Curie de (La, Ba)MnO ₃ .	16
Fig. 2.9 Magnetização de saturação acima de 20.4 K de (La, Ba)MnO ₃	16
Fig. 2.10 Magnetização de saturação M_S como função da temperatura de $(La_{0.40}Sr_{0.60})MnO_{3.}$	16
Fig. 2.11 Susceptibilidade inversa I) $LaMnO_3$. II) $CaMnO_3$. III) $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$. IV) $La_{0.40}Sr_{0.60}MnO_3$	17
Fig. 2.12 Estrutura do spin de La-Ca-Mn-O abaixo da temperatura de Néel.	20
Fig. 2.13 Padrão de difração de raios-X do composto $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$.	
A amostra para $x = 0$ é tetragonal, enquantoas outras são cubicas	20
Fig. 2.14 Constante de rede a temperatura ambiente obtida das medições	
de raios-X. A taxa Mn^{-4}/Mn são encontrados de acordo à Ref. 17	21

Fig. 2.15 Diagrama de fase de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. As temperaturas de transição	
são tomadas quando os pontas de inflexão em $M(T)$ e $\rho(T)$, e T_N para	
x = 0.48 e 0.50 são obtidas sob aquecimento com $H = 1$ T	22
Fig. 2.16 Magnetização, resistividade e MR_h do $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ como função da temperatura a vários campos.	24
Fig. 2.17 Resistividade ($\rho_{(T)}$), $MR_{H(8T,0T)}$ e magnetização espontânea (M_S)	
como função de temperatura, para amostras com conteúdo de Ca de	
0.25 %, 0.33 % e 0.50 %. A magnetização dependente da temperatura	
0.26 a $H = 5.5 T$ para $x = 0.5$ também é incluído	25
Fig. 2.18 Curva ρo , $\rho_l \in MR_{h(H,0)}$ como função do campo a $T = 20 K$	
para o composto $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (similar resultado, para $x = 0.20$,	
0.33 e 0.45). A figura inserida mostra $MR_{h}(H,0)$ como função de	
$0.34 M^2$ a $T = 5 K$.	28
Fig. 2.19 Magnetização de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ a $4T$ medida sob aquecimento. A figura inserida $1/M$ vs. T , e a linha reta indica $\Theta_C > 0$ para cada dopagem.	29
Fig. 2.20 Dependência em temperatura de $\rho \in M \text{ em } La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ sob	
resfriamento e aquecimento a $H = 1 T$.	29
Fig. 2.21 Padrão de difração de raios-X da amostra de La-Y-Ca-Mn-O a 300 K.	31
Fig. 2.22 Magnetorresistência como função de temperatura para as	
amostras de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ e $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$	31
Fig. 2.23 Curvas R, $MR_{H(6T,0)}$ versus temperatura para La-Y-Ca-Mn-O	32
Fig. 2.24 Curva resistência versus campo aplicado para La-Y-Ca-	
Mn-O a 140K	32

Fig. 2.25 Comportamento da magnetorresistência de filmes de La-Ca-	
Mn-O epitaxial (tratado termicamente a 900 °C/30 min).	33
Fig. 2.26 Curvas ρ , MR_{H} , e M vs. T para filme de La-Ca-Mn-O	
epitaxial.	35
Fig. 2.27 Curva de magnetização para o filme de La-Ca-Mn-O	36
Fig. 2.28 Curva <i>ρ vs. H</i> (<i>La-Ca-Mn-O</i>) a 280 K	36
Fig. 2.29 Magnetorresistência dependente da espessura para filmes de	
La-Ca-Mn-O (Substrato de LaAlO ₃).	39
Fig. 2.30 Curva de resistividade como função de temperatura. a) Sem	
campo aplicado. b) campo aplicado de $6 T$ e enseguida baixada para $0 T$ a	
80 K. c) Medida de remanência (abaixo de ~ 210 K)	40
Fig. 2.31 Momento magnético como função da temperatura sob campo	
aplicado de 10 mT. $\rho(H)$ como função da temperatura	41
Fig. 2.32 Sinal do sensor acústico vs. proximidade.	43
Fig. 2.33 Curva <i>R</i> vs. <i>H</i> para o filme $La_{0.55}Ca_{0.25}Sr_{0.08} MnO_{3+8}$	44
Fig. 3.1 Porta amostras utilizado para medir a magnetorresistência	51
Fig. 3.2 Equipamento usado para medir a magnetorresistência.	52
Fig. 3.3 Diagrama eletrônico do magnetômetro - modo DC	54
Fig. 3.4 Diferença de potencial (ε) induzida pela amostra	55
Fig. 3.5 Representação de um dipolo magnético.	56
Fig. 3.6 Magnetômetro de amostra vibrante utilizado para medir a	
magnetização	59

Fig. 4.1 Padrão de difração de raios-X das amostras de La-Ca-Mn-O	
dopadas com os elementos Er, Gd, Ho, Y. Utilizou-se radiação	
Си Ка.	61
Fig. 4.2 Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$	
para a amostra de $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	63
Fig. 4.3 Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$	
para a amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	63
Fig. 4.4 Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$	
para a amostra de $La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$.	63
Fig. 4.5 Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$	
para a amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	64
Fig. 4.6 Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $\cos^2 \theta$	
para a amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	64
Fig. 4.7 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de 250x	66
Fig. 4.8 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de 500x	66
Fig. 4.9 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de 250x	67
Fig. 4.10 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+.6}$ com	
tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de $500x$	67
Fig. 4.11. Fotomicrografia da amostra de $La_{1} = Gd_{2} = Gd_{2} = MnO_{2}$. com	
tratamento térmico final de 36 h a 1400 % Aumento de 250r	69
natamento termico miai de 50 n a 1400 °C. Auntento de 250x	00

Fig. 4.12 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Gd_{0.0.7}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de 500x	68
Fig. 4.13 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 250x	69
Fig. 4.14 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 500x	69
Fig. 4.15 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ com	
tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 250x	70
Fig. 4.16 Fotomicrografia da amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$ com	
tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 500x	70
Fig. 4.17 Amostra de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$. Curva de magnetização como	
função de temperatura.	73
Fig. 4.18 Amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ Curva de magnetização	
como função de temperatura.	73
Fig. 4.19 Amostra de $La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$. Curva de magnetização	
como função de temperatura.	74
Fig. 4.20 Amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ Curva de magnetização	
como função de temperatura	74
Fig. 4.21 Amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$. Curva de magnetização	
como função de temperatura	75
Fig. 4.22 Amostra de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}a$) Curva de resistividade como	
função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função de	
temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado	
a uma temperatura fixa.	79

Fig. 4.23 Amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$. a) Curva de resistividade	
como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função	
de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado	
a uma temperatura fixa.	80
Fig. 4.24 Amostra de $La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$. a) Curva de resistividade	
como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função	
de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado	
a uma temperatura fixa.	81
Fig. 4.25 Amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$. a) Curva de resistividade	
como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função	
de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado	
a uma temperatura fixa.	82
Fig. 4.26 Amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$. a) Curva de resistividade	
como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função	
de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado	
a uma temperatura fixa.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela II.I Raio iônico de alguns elementos envolvidos na formação da	
estrutura perovskite.	5
Tabela II.II Valores de t para alguns compostos com elementos envol-	
vidos da tabela II.I.	5
Tabela II.III Valores de $MR_{H(6T,0)}$ cada espessura de filme.	38
Tabela III.I Óxidos utilizados no preparo das amostras	45
Tabela III.II Porcentagem dos óxidos de cada amostra.	46
Tabela III.III Tempo de tratamento térmico.	47
Tabela IV.I Raio iônico e parâmetro de rede encontrado para cada amostra.	65
Tabela IV.II Temperatura e Curie das amostras de La-Ca-Mn-O	
dopadas com Er, Gd, Ho e Y.	75
Tabela IV.III Região de temperatura onde acontece transição ferro-	
magnética-paramagnética.	76
Tabela IV.IV Valor da magnetização onde a curva começa a ser	
quase constante.	77
Tabela IV.V Comportamento das amostras La-Ca-Mn-O dopadas com	
$A = Er, Gd, Ho \in Y$ sem campo aplicado	84
Tabela IV.VI Comportamento das amostras La-Ca-Mn-O dopadas com	
$A = Er, Gd, Ho \in Y \text{ com campo aplicado.}$	85

Tabela IV.VII Magnetorresistência máxima das amostras La-Ca-Mn-O	
dopadas com $A = Er$, Gd , $Ho \in Y$.	86
Tabela IV.VIII Magnetorresistência e temperatura de Curie das amostras	
de La-Ca-Mn-O dopadas com elementos $A = Er$, Gd, Ho e Y	89

RESUMO

Compostos cerâmicos magnetorresistivos são materiais que apresentam como principal propriedade uma grande magnetorresistência, a qual é caracterizada por seus valores negativos e sua natureza isotrópica.

Desde a descoberta destes materiais por G. H. Jonker e J. H. Van Santen (1950), vários modelos foram elaborados para explicar a relação entre as propriedades elétricas e magnéticas. Entre os modelos que foram elaborados está o modelo de troca dupla proposto por C. Zener (1951 - 1952), o qual explica as interações que acontecem abaixo da temperatura de transição magnética e que na atualidade a maioria de pesquisadores aceitam. Para explicar as interações acima da temperatura de transição, todos os autores concordam que a condutividade se produz através de polarons. Vários estudos teóricos têm sido desenvolvidos para explicar esta propriedade de magnetorresistência, destacando-se entre eles o modelo de Kondo de dimensão infinita, o qual se ajusta bem no caso do sistema *La-Ca-Mn-O*.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da propriedade da magnetorresistência do sistema *La-Ca-Mn-O*, quando são dopadas com elementos de terras raras.

A escolha deste composto $La_{0,66}Ca_{0,33}MnO_{3+\delta}$ foi devido a que a literatura descreve a grande magnetorresistência próxima à temperatura ambiente, e que quando este sistema é dopado por uma pequena quantidade de ítrio, sua magnetorresistência muda até em duas ordens de magnitude. Alguns pesquisadores encontraram que a magnetorresistência depende do parâmetro de rede e da deformação da estrutura.

Então, para poder observar se é o tipo de elemento dopante ou somente o raio iônico que influencia na propriedade de magnetorresistência, escolhemos os elementos de terras raras de tal maneira que um elemento de terra rara tenha raio iônico muito próximo ao raio iônico do elemento ítrio, e os outros elementos de terras raras tenham menor e maior raio iônico que o elemento ítrio.

XV

Foram caracterizadas as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas.

As análises metalográficas mostram uniformidade, mas muita porosidade, e além disso, algumas amostras apresentam duas fases. O estudo de difração de raios-X mostra a formação da fase desejada e confirma que ela é majoritária. As medições de resistividade sem e com campo aplicado, mostram que as amostras apresentam grande magnetorresistência. Também foi observado que a magnetorresistência aumenta quando a amostra é dopada com elementos de menor raio iônico. Das medições de magnetização se observou que a temperatura de transição magnética se desloca para temperaturas inferiores quando a amostra é dopada com elementos de menor raio iônico. Isto sugere que a temperatura de transição magnética, assim como a grande magnetorresistência, depende fortemente do parâmetro de rede.

O interesse nas aplicações tecnológicas destes compostos encontra-se na possibilidade de fabricar dispositivos sensores na forma de filmes finos, e para a obtenção destes filmes é necessário que o alvo a se utilizar seja de boa qualidade, isto é, uniforme, denso e de uma única fase.

1.- INTRODUÇÃO

Muito interesse tem sido centrado em materiais com grande magnetorresistência (*GMR*), devido a que esta propriedade pode ser utilizada para várias aplicações em dispositivos magnéticos e elétricos. Este efeito de *GMR* também é caracterizado por seus valores negativos e sua natureza isotrópica, isto é, independente da orientação do campo aplicado.

A alta magnetorresistência (MR) de alguns materiais é possível se o transporte eletrônico está fortemente relacionado ao ordenamento de spins, especialmente naqueles casos de coincidência de transição magnética e transição metal-semicondutor. Uma grande magnetorresistência tem sido achada próximo à transição ferromagnética dos óxidos metálicos de manganês com uma estrutura de cristal tipo perovskite. As propriedades magnéticas e de transporte foram medidas em volume e em filmes finos de $La_{1x}A_xMnO_{3+\delta}$ onde A = Ca, Sr, Ba^{1} . Um exemplo são os óxidos de lantânio e manganês (LaMnO₃) de tipo perovskite, que exibem um ferromagnetismo forte e condutividade metálica, quando os íons de La³⁺ são parcialmente substituídos por íons de valência 2+ tais como Ca, Ba, Sr, Pb, e Cd, resultando numa mistura de estados de valência Mn^{3+}/Mn^{4+} , a qual cria portadores de carga móveis e a inclinação da rede de spins do Mn. A magnetorresistência é fortemente dependente da temperatura, e exibe uma forma de pico cuja posição em temperatura pode ser deslocada próximo à temperatura ambiente ajustando alguns parâmetros do processo^{2, 3}. Na região ferromagnética, a resistência poderia ser baixada por mais de quatro ordens de magnitude aplicando um campo magnético de menos de 1 T. Estudos feitos por muitos pesquisadores mostraram que, dos manganatos ferromagnéticos de tipo perovskite com a mesma estequiometria, tais $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_{3+\delta}$ como e $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3+\delta}$ somente o sistema La-Ca-Mn-O exibe maior magnetorresistência tanto em volume quanto em forma de filmes⁴. Estes filmes têm grande magnetorresistência, comparável aos materiais com magnetorresistência gigante de multicamadas metálicas ou filmes heterogêneos^{5, 6}.

As interações que se produzem nestes cristais abaixo da temperatura de transição ferromagnética, são explicadas assumindo o modelo de troca dupla proposto por Zener⁷, e acima desta transição são explicadas pelo modelo de polarons magnéticos⁸. A forte dependência das propriedades de transporte com o campo magnético e composição química é atribuída à mistura de estados de valência Mn^{3+}/Mn^{4+} .

Nas seções seguintes veremos as propriedades magnéticas destes óxidos com estrutura tipo perovskite e o efeito da desordem de spin sobre as propriedades de transporte. Para isto desenvolvemos o presente trabalho em várias seções, como segue:

Na seção 2 apresentamos, de forma resumida, a preparação dos compostos de manganatos tipo perovskite, um resumo sobre os primeiros pesquisadores que se ocuparam destes compostos e uma breve discussão sobre as possíveis causas do fenômeno da grande magnetorresistência. Também apresentamos algumas aplicações tecnológicas.

O processo utilizado no preparo das nossas amostras e as técnicas de caracterização estão descritos na seção 3.

Na seção 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos das amostras preparadas à base de *La-Ca-Mn-O* dopadas com os elementos *Y*, *Er*, *Gd e Ho*, as quais mostram uma grande magnetorresistência sob baixo campo aplicado.

Finalmente na seção 5 veremos algumas conclusões, comentários e sugestões para trabalhos futuros .

2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.-- COMPOSTOS DE TIPO PEROVSKITE

2.1.1.- Preparação de manganatos⁹

Compostos de manganatos com estrutura Perovskite ABO_3 são preparados usando a técnica convencional para cerâmicas³, a partir de óxidos ou carbonatos destes elementos envolvidos, os quais são pesados na proporção desejada e moídos uma hora em água ou etanol para misturá-los completamente, posteriormente secados e pré-cozidos em ar a aproximadamente 1000 °C. A esta temperatura uma conversão apreciável ao composto desejado já acontece. Este produto assim obtido é moído e misturado com um ligante, para posteriormente formar pequenos discos ou barras, e depois a amostra é tratada outra vez por algumas horas num forno elétrico a temperaturas entre 1350 °C e 1450 °C. Para a temperatura de reação a valência do manganês se ajusta à composição da amostra e o material obtido é policristalino. Na maioria dos casos ar é passado através do forno, mas para certas composições é usado oxigênio ou nitrogênio.

2.1.2.- Considerações cristalográficas^{9, 10}

O material $LaMn0_3$ cristaliza na estrutura Perovskite, onde a célula unitária desta estrutura ABO_3 é mostrada na Fig. 2.1. Aqui A encontra-se no vértice do cubo e representa um íon grande como La^{3+} , Nd^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} ; B encontra-se no centro do cubo e representa um pequeno íon tal como Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} ; O encontra-se no centro das faces e representa O^{2-} .



Fig. 2.1.- Estrutura da célula unitária de Perovskite.

Estes elementos formam um tipo de perovskite $AMnO_3$ simples ou um tipo de perovskite misturado $(A+A')(B+B')O_3$ seguindo o critério de estabilidade para perovskites de Gold-Schmidt com respeito ao raio iônico, que é³:

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}$$
(2.1)

onde r_A, r_B, r_O são raios dos íons A, B, O, respectivamente.

Uma estrutura de Perovskite é estável somente se o parâmetro t proposto por Gold-Schmidt é aproximadamente igual à unidade. Uma estrutura cúbica pura é achada se este é igual à unidade (SrTiO₃); se t é levemente diferente da unidade a estrutura perovskite é levemente torcida (CaTiO₃) e para grandes diferenças da unidade estruturas de cristais completamente diferentes são achadas (exemplo: ilmenita para t < 1, calcita e aragonita para t > 1).

Os raios íonicos dos elementos apropriados para os manganatos estão dados na tabela II.I.

tormação da estrutura perovskite.					
N° atôm.	Elemento	r. iônico(Å)	N° atôm.	Elemento	r. iônico(Å)
8	O ²⁻	1.420	57	La ³⁺	1.160
25	Mn ³⁺	0.645	59	Pr ³⁺	1.126
25	Mn ⁴⁺	0.530	60	Y ³⁺	1.019
20	Ca ²⁺	1.120	64	Gd ³⁺	1.053
38	Sr ²⁺	1.260	67	Ho ³⁺	1.015
56	Ba ²⁺	1.420	68	Er ³⁺	1.004

Tabela II.I.- Raio iônico¹¹ (numero de coordenação VIII) de alguns elementos envolvidos na formação da estrutura perovskite.

Os valores de t calculados seguindo o critério de estabilidade de Gold-Schmidt estão dados na tabela II.II.

Tabela II.II.- Valores de t^{9} para alguns compostos com elementos envolvidos da tabela II.I.

Composto	t	Composto	t
* LaMnO ₃	0.89	* Ca MnO ₃	0.91
YMnO ₃	0.83	SrMnO ₃	0.99
* PrMnO ₃	0.86	BaMnO ₃	1.05
GdMnO ₃	0.85	CdMnO ₃	0.90

Os compostos de estrutura perovskite estão marcados com asterisco, e estes foram obtidos para valores de $0.85 < t \le 0.96$, e para t > 0.96 se acharam produtos contendo uma segunda fase com uma estrutura cristalina diferente, e também foram achados compostos contendo elementos A misturados com estrutura perovskite ; por exemplo, observamos que $YMnO_3$ e $SrMnO_3$, que não cristalizam na estrutura Perovskite, mas quando se misturam para formar $Y_{0.40}Sr_{0.60}MnO_3$, este cristaliza numa estrutura perovskite.

2.2- ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE CAMADAS *d* EM METAIS DE TRANSIÇÃO POR C. ZENER

2.2.1.- Princípios de C. Zener⁷

A estrutura do cristal e o magnetismo dos elementos de transição que governam a interação entre as camadas incompletas d dos átomos vizinhos, foi interpretada por C. Zener, seguindo princípios muito simples, que são:

1.- A correlação entre os elétrons na camada d incompleta de um átomo simples é essencialmente a mesma quando os átomos formam parte de um sólido ou quando estão isolados no estado gasoso, pelo menos para elementos da quinta coluna (V, Nb e Ta) e superiores.

O estado de energia mais baixo num átomo isolado está dado quando a configuração eletrônica tem um spin eletrônico líquido mais alto, ou seja, os spins dos elétrons não emparelhados estão apontando na mesma direção, isto é, a troca intratômica é muito forte.

2.- A integral de troca entre as camadas d dos átomos adjacentes tem sempre o mesmo sinal e a interação direta entre eles conduz a uma configuração antiferromagnética (*AFM*).

3.- O spin de um íon com camada d incompleta está fortemente acoplado ao spin dos elétrons de condução, e este acoplamento entre os íons através dos elétrons de condução tende a alinhar os spins da camada incompleta d numa forma ferromagnética (*FM*), a qual acontece somente quando este acoplamento indireto domina sobre o acoplamento direto entre as camadas adjacentes. Isto ocorre devido a que para os átomos isolados, um elétron simples na camada externa s está sempre acoplado fortemente ao spin da camada interna d incompleta, para a qual a energia mínima corresponde quando o spin do elétron na camada s é paralelo ao da camada d. Este acoplamento é proporcional à densidade de elétrons na camada s na região do átomo onde a densidade dos elétrons d é máxima. Nos átomos isolados o elétron externo s permanece nesta região aproximadamente um terço de seu tempo; quando os átomos se condensam de um estado gasoso para um estado metálico, os

6

elétrons s aumentam de um fator de três o tempo de permanência por esta região, e isto incrementa seu acoplamento pelo mesmo fator.

2.2.2.- Estrutura de um cristal⁷

Alguns elementos de transição tem dois elétrons externos quando estão isolados, mas quando estes se condensam seus elétrons já não permanecem na camada externa. Se assumimos que um elétron fica na camada externa s, ou mais corretamente, na banda de condução, por exemplo, achamos que Cr, $Mo \in W$ tem 5 elétrons na camada d incompleta, o qual é o número máximo de spins desta camada d; estes elementos de transição têm uma grande tendência a formar uma estrutura de rede na qual todos os vizinhos mais próximos tem spin antiparalelo. Da Fig. 2.2 podemos observar que este requerimento é satisfeito para uma rede cristalina de tipo b.c.c., na qual o Cr, Mo, e W cristalizam, mas não é satisfeito para as redes f.c.c. e h.c.p., nas quais a maioria dos elementos cristalizam.



Fig.2.2.- Postulado do arranjo de spin antiferromagnético em V, Cr, Mo, Ta, W^7 .

2.2.3.- Propriedades magnéticas⁷

O ferromagnetismo tem sido observado em sistemas em que os átomos vizinhos com camada incompleta d estão suficientemente afastados de modo que o acoplamento indireto

ferromagnético através dos elétrons de condução domina sobre o acoplamento direto antiferromagnético. Entre os metais de transição puros nos quais isto muito provavelmente acontece estão os últimos elementos no primeiro grupo de metais de transição.

Uma possibilidade interessante acontece em ligas; suponhamos que temos um material no qual os átomos de metal de transição estão dissolvidos num outro metal que contém somente camadas internas completas e que os átomos de metal de transição têm posições ordenadas tal que eles não estão próximos uns dos outros (senão haveria uma troca direta entre as camadas incompletas d), então o acoplamento ferromagnético é via elétrons de condução, portanto deve ocorrer o ferromagnetismo a uma temperatura suficientemente baixa. As ligas de *Heusler* são um exemplo disso, em que os átomos de transição, por exemplo *Mn*, ocupam posições ordenadas nas quais átomos de *Mn* não são vizinhos próximos um do outro, sendo que os outros constituintes das ligas de *Heusler* têm somente camadas internas completas⁷. O ferromagnetismo das ligas de *Heusler* desaparece quando desordenadas, isto é, devido a que na rede desordenada os átomos *Mn* podem ter outro átomo *Mn* como vizinho mais próximo, resultando um acoplamento de troca "direto", portanto, se reduz consideravelmente a temperatura de Curie (*T_c*) ferromagnética ou suprime-se o ferromagnetismo.

Uma grande separação entre átomos com as camadas d incompletas assegura comportamento ferromagnético somente quando os elétrons de condução estão presentes. No composto $MnCl_2$ os ions vizinhos Mn estão comparativamente separados 40 % mais que no Mn metálico, mas este cloreto não tem elétrons de condução e se observa uma pequena interação direta, já que se observa antiferromagnetismo para este composto. Os acoplamentos direto e indireto não são somente os únicos meios possíveis de acoplamento, pois existe outro acoplamento direto chamado de super-troca, o qual é possível através da intervenção de átomos não magnéticos.

2.2.4.- Observações dos experimentos⁹

Na Fig. 2.1 se ilustra a estrutura Perovskite, onde os pequenos íons, em nosso caso íons de manganês, formam uma rede cúbica simples. Os dados experimentais destes compostos foram tomados dos experimentos de Jonker e Van Santen⁹, (que posteriormente veremos na seção 2.2.6) cujas amostras têm composição $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ onde A = Ca, Sr, ou *Ba*. Os compostos que têm os valores extremos x = 1, θ não são ferromagnéticos nem bons condutores elétricos, sendo de fato semicondutores. Somente compostos com valores intermediários de x são ferromagnéticos, sendo que o ferromagnetismo mais forte acontece no intervalo de 0.2 < x < 0.4, e somente dentro deste intervalo a condutividade elétrica é muito boa. A condutividade a 100 K decresce por um fator de 0.01 quando x decresce a 0.1 ou incrementa a 0.6.

De um estudo destas observações Jonker e Van Santen⁹ concluem que a avidez dos átomos de oxigênio por dois elétrons é suficientemente grande para assegurar que cada átomo de oxigênio no composto de manganês torna-se carregado duplamente, indiferentemente da natureza do átomo A e do valor do parâmetro x. No composto de composição extrema $LaMnO_3$ cada átomo metálico deve então tornar-se carregado triplamente, resultando uma composição iônica $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2^{2}}$, mas quando são substituídos alguns dos íons de La^{3+} por íons de valência 2+, como o Ca, Sr ou Ba, o correspondente número de íons Mn deve tornar-se carregado quadruplamente. Em defesa deste ponto de vista, Jonker e Van Santen³ apresentaram, para a concentração de átomos no intervalo de 0.2 < x < 0.4, o valor da magnetização de saturação, extrapolada a 0 K, e notaram que ela corresponde precisamente a todos os elétrons não emparelhados dos íons Mn que tem spin apontando na mesma direção, onde Mn^{3+} e Mn^{4+} tem 4 e 3 magnetons de Bohr, respectivamente. Eles atribuíram a boa condutividade elétrica dentro do intervalo 0.2 < x < 0.4 à transferência de elétrons de íons Mn^{4+} .

2.2.5.- Interação de Troca Dupla⁷

As propriedades semicondutoras do material puro $LaMnO_3$ e destes compostos onde uma pequena quantidade de até 10 % de Ca, Sr ou Ba substituem o La, pode ser descrita em termos de orbitais atômicos localizados e não necessariamente como se costuma fazer em termos de banda.

A ausência de condutividade de $LaMnO_3$ a baixas temperaturas é obtida simplesmente requerendo que cada íon Mn tenha uma carga 3+. A semicondutividade acontece a altas temperaturas pela ionização térmica de alguns dos íons de Mn^{3+} .

Quando alguns dos íons de La^{3^+} são substituídos por, por exemplo, íons de Ca^{2^+} , é necessário que o correspondente número de íons Mn^{3^+} sejam substituídos por íons Mn^{4^+} , como sugere Jonker e Van Santen, isto é, a migração destes íons Mn^{4^+} capturando um elétron de um íon Mn^{3^+} vizinho, origina a condutividade elétrica. O mecanismo do processo de como a transferência de um elétron tem lugar, não é trivial, uma vez que os íons Mn^{3^+} estão suficientemente apartados como para não ter um apreciável acoplamento direto.

A transferência de um elétron de um íon Mn^{3+} através de um íon de camada fechada, neste caso O^{2-} , para um íon Mn^{4+} , onde os dois núcleos de Mn estão suficientemente afastados, não deve acontecer com uma apreciável rapidez sem a intervenção de um íon O^{2-} . Denotamos por φ_1 e φ_2 , as funções de onda do sistema antes e depois da transferência do elétron como segue:

$$\varphi_1 : Mn^{3+} O^{2-} Mn^{4+}$$
$$\varphi_2 : Mn^{4+} O^{2-} Mn^{3+}$$
(2.2)

Denotamos também

 $\varphi_1 e \varphi_2$ são funções de onda degeneradas; mais exatamente, as funções de onda dos estados possíveis devem ser obtidas tomando as combinações lineares

$$\varphi_{+} = \varphi_{1} + \varphi_{2}, \quad \varphi_{-} = \varphi_{1} - \varphi_{2} \quad , \qquad (2.3)$$

Denotamos a diferença de energia dessas duas combinações lineares por 2ε . Se inicialmente localizamos o elétron de valência em um núcleo, esta valência oscilará entre os dois núcleos Mn com uma freqüência

$$v = 2\varepsilon/h \tag{2.4}$$

A energia de troca ε é dada explicitamente pela integral

$$\varepsilon = \int \varphi_1^* (H - \varepsilon_0) \varphi_2 d\tau \qquad (2.5)$$

onde H é o Hamiltoniano de todo o sistema, ε_o é a energia associada com os estados iniciais φ_1 e φ_2 , e a integral se estende sobre as coordenadas e os spins de todos os elétrons. O termo dominante no integrando envolve os seguintes produtos de funções de onda

$$<\!\!A|1\!>^{*}\!<\!\!B|1\!>\!<\!\!B|2\!>^{*}\!<\!\!C|2\!>$$
 (2.6)

Aqui $\langle A | \rangle$ e $\langle C | \rangle$ são funções de onda do elétron de valência dos átomos de manganês que estão à esquerda e à direita do átomo de O^{2^-} , respectivamente, enquanto $\langle B | \rangle$ é a função de onda 2p do íon O^{2^-} , a qual tem um momento angular zero em relação ao eixo comum. A forma de (2.6) sugere que visualizemos a passagem de um elétron de um íon Mn^{3^+} para o adjacente íon Mn^{4^+} como a transferência de um elétron do átomo Mn^{3^+} para o íon central O^{2^-} , simultaneamente a uma transferência de um elétron deste íon central O^{2^-} para o íon Mn^{4^+} . A esta transferência chamamos de troca dupla.

A energia mais baixa de nosso sistema, deste modo, corresponde a um alinhamento paralelo dos spins dos dois íons metálicos de transição. Este acoplamento indireto se dá através do átomo de oxigênio.

Então tem-se uma relação entre a condutividade elétrica e o magnetismo, onde o alinhamento dos spins de camadas incompletas d adjacentes dos íons Mn, é acompanhado por um incremento na taxa de migração dos íons Mn^{4+} , e por isso a um incremento na condutividade elétrica no intervalo de temperatura na qual a magnetização espontânea começa.

Podemos ver que a troca dupla representada pela integral (2.5) é o mecanismo para a condutividade elétrica e que esta troca dupla entre um íon Mn^{3+} e um íon Mn^{4+} acontece só quando os spins de suas respectivas camadas d apontam na mesma direção. Agora um estado estacionário não é representado nem por φ_i nem por φ_2 , mas sim pelas duas combinações lineares (2.3). Dependendo do sinal da integral de troca (2.5), a troca dupla aumenta a energia associada com φ_+ , e baixa a energia associada com φ_- , ou vice-versa. Deste modo a energia de um desses dois estados estacionários é baixada pela troca dupla, e isto tem lugar onde os spins da camada d são paralelos. A baixas temperaturas, independente do sinal da integral de troca, a energia do sistema, portanto, seria abaixada por um alinhamento paralelo de spins. Isto estabelece uma relação quantitativa entre a condutividade elétrica e o ferromagnetismo. De um lado a magnitude da energia de troca, ε , determina, através da Eq. (2.5), a taxa na qual um elétron salta de um íon Mn^{3+} , através de uma intervenção do íon O^2 , para um íon adjacente Mn^{4+} . O coeficiente de difusão para o Mn^{4+} é deste modo dado por

$$D = a^2 \cdot \varepsilon / h \tag{2.7}$$

onde a é o parâmetro de rede¹⁰. Da relação de Einstein

$$\sigma = n.e^2.D/(k.T) \tag{2.8}$$

entre a condutividade elétrica σ , o coeficiente de difusão D, e o número de ions Mn^{4+} por unidade de volume n, obtemos

$$\sigma = x.e^2 \varepsilon / (a.h.k.T)$$
(2.9)

onde x é a fração de íons Mn que tem uma carga 4+. A temperatura de Curie é aproximadamente

$$k.T_C \cong \varepsilon \tag{2.10}$$

Eliminando a energia de troca ε não conhecida entre as equações (2.7) e (2.8) obtemos

$$\sigma = [x.e^2.D/(a.h)]T_C/T$$
(2.11)

Esta relação está de acordo com os dados de Jonker e Van Santen¹⁰, diferindo por não mais que um fator de 2 das observações no centro do intervalo 0.2 < x < 0.4, o qual corresponde a uma boa condutividade elétrica e um ferromagnetismo forte.

2.2.6.- Experimentos de Jonker e J.H. Van Santen^{9, 10}



Fig.2.3.- Magnetização de saturação M_S como função da temperatura T para cristais mistos. I).- $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3$ e II).- $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$.⁹

Os valores medidos da magnetização de saturação como função da temperatura para o sistema (*La*, *Sr*)-*Mn*-*O* estão dados na figura 2.3. Em geral as curvas perto de 90 K são planas e a magnetização de saturação M_S próximo a 0 K pode ser achada por extrapolação. Para amostras com baixa temperatura de Curie, como *LaMnO*₃, devido a erros experimentais e ao espalhamento da composição, a M_S não pode ser extrapolada.

A temperatura de Curie foi obtida da curva M_S -T (Fig. 2.3) pela interseção no eixo T pela tangente no ponto de inflexão. Para séries de cristais mistos (AA') de manganatos com metais trivalentes e bivalentes, a temperatura de Curie aumenta com o conteúdo de A', para frações de A' até de 25 % - 40 %, e decresce para conteúdos superiores. O incremento da temperatura de Curie está relacionado com a concentração de Mn^{4+} , e esta, por sua vez, pode ser elevada incrementando o conteúdo de oxigênio. Para $LaMn0_3$ e para sistemas mistos com pequenas quantidades de A' é difícil achar a temperatura de Curie. Foi determinada a temperatura de Curie para os sistemas (La, Ca)-Mn-O (Fig. 2.4), (La, Sr)-Mn-O (Fig. 2.6), (La, Ba)-Mn-O (Fig. 2.8). Os respectivos gráficos das Figs. 2.5, 2.7 e 2.9 mostram os valores de M_S e confirmam que todos os elétrons 3d presentes nos íons de manganês contribuíram com seus spins para a magnetização de saturação.



Fig.2.4.- Temperatura de Curie de (La, Ca) MnO_3 .¹⁰



Fig.2.5.- Magnetização de saturação acima de 20.4 K de (*La*, *CaMn*) O_3 .⁹



 $(La,Sr)MnO_3$.¹⁰



Fig.2.7.- Magnetização de saturação acima de 20.4 K de $(La, Sr)MnO_3.^9$



Ba) MnO_3 , ¹⁰

Fig.2.9.- Magnetização de saturação acima de 20.4 K de (La, Ba)MnO₃.⁹

Para todos os cristais contendo de 25 % a 35 % de Mn^{4+} o valor máximo de saturação é alcançado, mas para cristais mistos contendo mais de 40 % de Mn^{4+} , desvios característicos acontecem, como no caso de (*La*, *Sr*)*MnO*₃ contendo 60 % - 70 % de *Sr*, para o qual obtém-se uma curva M_S - *T* anormal (Fig. 2.10). A 90 K valores baixos de M_S são achados; a temperatura de Curie é difícil de determinar mas é relativamente alta.



Fig.2.10.- Magnetização de saturação M_S como função da temperatura de $(La_{0.40}Sr_{0.60})MnO_3^{-10}$

Nos manganatos três tipos de interações de troca se observam:

 Mn^{3+} - Mn^{3+} , Mn^{3+} - Mn^{4+} , Mn^{4+} - Mn^{4+} , sendo que cada uma tem sua própria característica que depende das propriedades da rede, por exemplo, a distância inter-iônica.

Em vista da similaridade das curvas M_S versus composição e temperatura de Curie versus composição dos vários sistemas binários $(La^{3+}A)Mn^{4+}O_3$ (Figs. 2.4 - 2.9), as três interações de troca podem ser consideradas em primeira aproximação como quantidades constantes. Os resultados obtidos para $(La, Sr)MnO_3$ e $(La, Ba)MnO_3$ permitem supor uma interação positiva entre os íons Mn^{3+} , e isto é suportado por medições de susceptibilidade (Fig. 2.11.1) do $LaMnO_3$ na região de alta temperatura, a quais dão uma temperatura paramagnética de Curie extrapolada de 180 K - 200 K. Os incrementos fortes de magnetização de saturação e da temperatura de Curie quando incrementam as concentrações de Mn^{4+} podem ser atribuídos a uma forte interação positiva $Mn^{3+} - Mn^{4+}$; a brusca descida de M_S versus composição para concentrações altas de Mn^{4+} e as medições de susceptibilidade do $CaMnO_3$ (Fig. 2.11.II), a qual dá uma temperatura de Curie paramagnética negativa, indicando uma estrutura antiferromagnética, podem ser explicadas assumindo uma interação negativa Mn^{4+} $- Mn^{4+}$, que é confirmada pela anormalidade da curva $M_S - T$ no sistema $(La_{0.40}Sr_{0.60})MnO_3$ mostrada na Fig. 2.10.



Fig.2.11.- Susceptibilidade inversa I) $LaMnO_3$. II) $CaMnO_3$. III) $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$. IV) $La_{0.40}Sr_{0.60}MnO_3$.¹⁰

2.3.- MAGNETORRESISTÊNCIA EM COMPOSTOS La-Ca-Mn-O

O fenômeno da magnetorresistência é a mudança da resistência elétrica R de uma substância quando esta é sujeita a um campo magnético. O valor de $\Delta R/R$ é muito pequeno para a maioria das substâncias, mas é relativamente grande para substâncias magnéticas, a campos altos. A resistência do *Ni* incrementa em 2 % e a do *Fe 0.3* %, quando este é passado de um estado desmagnetizado para um estado saturado¹². A origem física do efeito da magnetorresistência é o acoplamento spin-órbita; como *Ms* gira, a nuvem de elétrons que circunda cada núcleo se deforma levemente e esta deformação muda o espalhamento experimentado pelos elétrons de condução quando passam através da rede.

Este comportamento para temperaturas abaixo da temperatura de Curie é usualmente explicado com a teoria de troca dupla⁷, baseado na troca de elétrons entre os íons Mn^{+3} e Mn^{+4} como já foi discutido no parágrafo 2.2. Para temperaturas acima de T_C a magnetorresistência é explicada pelo modelo de polaron magnético, onde o spin do portador polariza os spins locais de Mn dentro de uma esfera, formando um polaron magnético. A temperatura de transição $FM(T_C)$ é aumentada com um campo magnético aplicado, e desta maneira a condutividade elétrica do sistema pode ser regulada. Também uma grande magnetorresistência próxima a T_C pode ser obtida.

Revisando a literatura, encontramos que a magnetorresistência em sua maioria é definida de duas maneiras:

a).- Com respeito ao campo h:

$$\mathbf{MR}_{\mathbf{h}(\mathbf{H},\mathbf{h})} = \frac{\Delta \mathbf{R}}{\mathbf{R}_{\mathbf{h}}} = \frac{\left(\mathbf{R}_{(\mathbf{H})} - \mathbf{R}_{(\mathbf{h})}\right)}{\mathbf{R}_{(\mathbf{h})}}$$
(2.12)

b).- Com respeito ao campo H

$$MR_{H(H,h)} = \frac{\Delta R}{R_{H}} = \frac{\left(R_{(H)} - R_{(h)}\right)}{R_{(H)}} \qquad (2.13)$$

R_(h): Resistência elétrica da amostra sob campo aplicado h.

R_(H): Resistência elétrica da amostra sob campo aplicado H.

Esta definição é utilizada para fazer notar a grande MR, que em alguns casos chega a ser de várias ordens de magnitude.

Em nossa discussão sobre a magnetorresistência adotamos a definição que conduz a valores negativos da mesma. Frisamos que em toda discussão a seguir vamos nos referir à magnetorresistência em valores absolutos (módulo).

O espalhamento dependente do spin, próximo à interface entre uma fase ferromagnética e outra não magnética, é a origem física da magnetorresistência em sistemas de compostos de camadas ferromagnéticas que são separadas por camadas não magnéticas. Em ligas heterogêneas a magnetorresistência anisotrópica "convencional" de ferromagnetos e a magnetorresistência isotrópica, é atribuída a espalhamento por impureza magnética.

2.3.1.- Estrutura dos óxidos de manganês¹⁴ La-A-Mn-O (A = Ba, Ca, Sr)

Os óxidos de manganês $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Ba, Ca, Sr) têm uma estrutura de tipo Perovskite com ordenamento ferromagnético Mn - O nos planos a b, separados por uma camada não magnética La(A) - O e ordenamento antiferromagnético ao longo do eixo c para uma temperatura inferior à de Néel, como mostra a Fig. 2.12.⁹

Esta estrutura de spin é intrínseca e é similar à das multicamadas metálicas. As propriedades magnéticas e elétricas podem ser entendidas com base na teoria de interação de Troca dupla^{7, 15}. De acordo com esta teoria, o sistema *La-A-Mn-O* tem íons de manganês trivalente e tetravalente, e estes estados flutuam devido à transferência de elétron entre eles. Como resultado deste elétron transferido se inclina o ordenamento de spin antiferromagnético¹⁴ do manganês, aparecendo simultaneamente uma magnetização e uma condutividade elétrica. A magnetização incrementa com o ângulo de inclinação.


Fig.2.12.- Estrutura do spin de La-Ca-Mn-O abaixo da temperatura de Néel.

Os padrões de raios X dos compostos de manganês $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $x = 0.0, 0.25, 0.30 \ e \ 0.50$ são mostrados na figura 2.13, onde todas estas amostras apresentam uma única fase, os picos de difração são estreitos e correspondem a uma estrutura de tipo perovskite cúbica ou tetragonal, dependendo do valor de x.¹⁶



Fig.2.13.- Padrão de difração de raios-X do composto $La_{I-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ A amostra para x = 0 é tetragonal, enquanto as outras são cubicas.¹⁶

Os parâmetros de rede *a* mostradas na figura 2.14, são obtidas ajustando oito picos de difração de cada amostra. Na região onde $x \le 0.15$, a estrutura é tetragonal, enquanto para x > 0.15 a estrutura começa a ser cúbica. O papel do *Ca* é transformar o íon trivalente Mn^{3+} em íon tetravalente Mn^{4+} , que tem menor raio iônico que Mn^{3+} . Conseqüentemente, *a* decresce linearmente com o conteúdo de *Ca* como mostra a figura 2.14. A concentração de íons Mn^{4+} aumenta de aproximadamente 20 % até 100 % quando muda o conteúdo de *Ca* de 0 até 1; observa-se uma forte correlação entre a variação de *a* e a concentração de Mn^{4+} . Todas as amostras foram tratadas termicamente numa atmosfera de O_2 , e portanto, estas amostras têm um excesso de oxigênio na estrutura, particularmente com amostras com baixo conteúdo de *Ca*, tal que esse excesso de O^{2-} resulta em 20 % de Mn^{4+} quando x = 0, enquanto que numa estequiometria ideal do composto *LaMnO*₃ todos os íons de *Mn* são Mn^{3+} .

A estrutura e a parâmetro de rede como indicados na literatura¹⁶ foram determinados utilizando um difratômetro de raios X Philips APD 3720 em amostras em pó.



Fig. 2.14.- Parâmetro de rede a temperatura ambiente obtida das medições de raios-X. A taxa Mn⁺⁴/Mn são encontrados de acordo à Ref. 17.

2.3.2.- Diagrama de fase magnético e magnetorresistência¹⁸ do composto policristalino La-Ca-Mn-O em volume.

Um diagrama de fase do material $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ foi construído por P. Schiffer e colaboradores¹⁸, fazendo medições de resistividade e magnetização em um amplo intervalo

de temperaturas e concentrações dos dopantes. Estes materiais têm, para um amplo intervalo de concentração, uma transição paramagnética-ferromagnética sob resfriamento, a qual é acompanhada por uma queda brusca da resistividade.

As amostras (x = 0, 0.10, 0.20, 0.25, 0.33, 0.45, 0.48, 0.50, 0.52, 0.55, 0.60, 0.67, 0.75, e 1.00), foram sinterizadas misturando proporções estequiométricas¹⁸ de La_2O_3 , $CaCO_3$ e MnO_2 e aquecendo em ar a 1250 °C por 5 h, a 1380 °C por 12 h e 1390 °C por 20 h, moendo em cada passo. Para observar o efeito do oxigênio, algumas amostras foram tratadas termicamente numa atmosfera de oxigênio, achando-se que suas propriedades mudam muito pouco ($\Delta T_c \sim 2 \%, \Delta \rho \sim 5 \%$).

A magnetização foi medida num magnetômetro comercial SQUID e a resistividade foi obtida pelo método das 4 pontas.

O diagrama de fase de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ como uma função de T e x é dado na Fig. 2.15. A linha curva foi desenhada como um guia para mostrar uma visão aproximada da fronteira entre o estado ordenado e o desordenado, e onde a linha achurada indica a fronteira aproximada entre diferentes estados principais.



Fig. 2.15.- Diagrama de fase de $La_{1,x}Ca_xMnO_3$. As temperaturas de transição são tomadas quando os pontos de inflexão em M(T) e $\rho(T)$, e T_N para x = 0.48 e 0.50 são obtidas sob aquecimento com H = 1 T.¹⁸

Para todo o intervalo x < 0.50, M(H) a baixas temperaturas aumenta abruptamente para $H \le 0.5$ T e se satura a 90 % do valor teórico de um ion simples, que é o comportamento típico de domínios em ferromagnetos. Para $x = 0 \ e \ 0.10$, o material é FM a baixas temperaturas $(T_C \sim 160 \ K)$ e isolante $(d\rho/dT < 0)$ para todas as temperaturas medidas¹⁸.

Entre x = 0.20 e 0.45 os materiais apresentam comportamento **GMR**. A Fig. 2.16 mostra isto para x = 0.25. A queda brusca de $\rho(T)$ no estado metálico a baixas temperaturas e o pico em MR estão claramente correlacionados com a transição FM. Para $T > T_c$, a MR é decrescente e a resistividade ativada [$\rho \approx \rho o \exp[(2x10^7 T)^{1/4}]$ para x = 0.25] conduzem à conclusão que a condução é causada por pulos dos polarons magnéticos^{19, 20}. O polaron magnético^{8, 21} consiste de um elétron que polariza o momento magnético dos íons ao redor de si, formando de fato uma pequena região ferromagnética. Os polarons magnéticos são localizados como uma conseqüência das interações magnéticas ou das impurezas, tal que a condução acontece via pulos térmicos. Isto explica o comportamento ativado da resistividade entre 190 K e 300 K. Os polarons magnéticos podem somente existir num intervalo de temperaturas e campo magnético próximo ao início do ferromagnetismo, a campo zero. A formação dos polarons magnéticos se tornaria impossível se o íon magnético está ferromagneticamente ordenado, tal que a condução por pulos desaparece. Do mesmo modo, um campo externo aumentaria o ordenamento ferromagnético num cristal, tal que a formação de um polaron magnético não pode acontecer. Nesta descrição os portadores estão acoplados a um ordenamento FM local entre os ions Mn, e a condução é através de pulos dos polarons, entre as posições dos spins alinhados Mn^{+4} .

P. Schiffer e colaboradores¹⁸ observaram também um aumento da constante de Curie, o qual é consistente com o aumento do momento dos polarons. A *MR* para $T > T_C$ foi explicada recentemente por Y.Tokura e colaboradores²² utilizando o modelo de Kondo de dimensão infinita, o qual se ajusta bem para a resistividade, $\rho(M)$, no caso de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. A natureza termicamente ativada de $\rho(T > T_C)$ explica a grande anomalia da $MR_{H(TT,0)}$ (100 000 %) observada próximo de T_C por Jin e colaboradores¹⁹ em filmes.



Fig. 2.16.- Magnetização, resistividade e MR_h do $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ como função da temperatura a vários campos.

No regime *GMR* do material dopado, o comportamento de ρ em T_c tem sido explicado pelo modelo de troca dupla, no qual os íons Mn^{+3} e Mn^{+4} estão acoplados via troca de elétrons de através do oxigênio. Os modelos incorporando a troca dupla conduzem ao ferromagnetismo e condutividade elétrica para uma densidade de Mn^{+4} suficientemente alta, e os spins não alinhados em tais modelos causam um espalhamento forte de elétrons. Para temperaturas próximas e abaixo de T_c , o mecanismo de troca dupla fornece uma explicação qualitativa. A baixas temperaturas ($T \le T_c$), poucas predições teóricas têm sido feitas, mas a maioria dos trabalhos^{7, 22, 23} sugerem que $MR \rightarrow 0$ quando os spins começam a se alinhar no limite quando $T \rightarrow 0$. A Fig. 2.16 mostra a MR entre (H = 4 T e H = 0 T) como função da temperatura para $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$.

Estes dados mostram as mesmas características tanto para $x = 0.20, 0.33 \ e 0.45$. Também observaram que $MR_{h(4T,0)} \sim 35$ % e aumenta quando $T \rightarrow 0$. Adicionalmente, $MR_{h(4T,1)} \sim 10$ % quando $T \rightarrow 0$, ainda quando M(H) é saturada acima de H = 1 T devido ao alinhamento dos domínios. Enquanto a baixas temperaturas a MR para campos baixos pode ser entendida em termos de espalhamento pela parede do domínio (discutida posteriormente), esta *MR* a baixas temperaturas para campos altos não pode ser explicada com a teoria de troca dupla.

A figura 2.17 mostra resultados experimentais obtidos por Guo-Qiang Gong e colaboradores¹⁶ para amostras de comportamento metálico $x = 0.25 \ e \ 0.33$ e uma de comportamento semicondutor x = 0.50.

Para $x = 0.25 \ e \ 0.33$, as amostras são ferromagnéticas com temperaturas de transição de 240 K e 270 K respectivamente.



La_{1-x}Ca_x MnO_{3+δ}

Fig. 2.17.- Resistividade ($\rho_{(T)}$), $MR_{H(8T,0T)}$ e magnetização espontânea (M_S) como função de temperatura, para amostras com conteúdo de Ca de 0.25 %, 0.33 % e 0.50 %. A magnetização dependente da temperatura a H = 5.5 T para x = 0.5 também é incluído.

A magnetização M_S a baixas temperaturas corresponde ao ordenamento dos momentos de Mn^{3+} e Mn^{4+} . Os resultados da figura 2.17 revelam uma ativação térmica $\rho_o(T)$ no estado desordenado paramagnético próximo a T_C . Quando o estado FM é estabelecido, $\rho_o(T)$ cai bruscamente. Acima de T_C os spins dos portadores polarizam os spins locais de *Mn* dentro da sua esfera de influência, formando um polaron magnético com energia inferior à de um portador livre.

Um campo magnético forte tende a alinhar os momentos magnéticos do Mn, o qual tem um efeito similar ao de abaixar a temperatura. Conseqüentemente, $\rho(T)$ em campos fortes é substancialmente reduzida, conduzindo a um efeito **GMR**, como mostra a figura 2.17.

A figura 2.17 mostra $MR_{H(8T,0)}$ como função de temperatura. A MR máxima é 1220 % a T = 220 K para x = 0.25 e 290 % a T = 260 K para x = 0.33. Um comportamento muito interessante observa-se para estas amostras, pois quando a temperatura tende a zero, os valores de MR encontram-se no intervalo de 80 % - 100%.

Para entender a *MR* a baixas temperaturas, é necessário examinar $\rho(T)$ com mais detalhe. Para $T < 0.5 T_C$ [onde M(T) indica que a ordem *FM* local é maior de 95 %], $\rho(T)^{18}$ se ajusta bem na forma de

$$\rho(T) = \rho_o + \rho_1 T^{2.5}$$

Como mostra a linha sólida na curva inserida na Fig. 2.16 esta forma ajusta igualmente bem para os dados quando x = 0.20, 0.33 e 0.45.

Aqui ρ_0 é a resistividade devido às fronteiras dos domínios e outros mecanismos de espalhamento independente da temperatura, e o termo ρ_l . $T^{2.5}$ é um ajuste empírico para os dados, o qual representa uma combinação do espalhamento elétron - elétron, elétron - fonon e elétron - magnon, os quais são esperados serem significativos neste sistema. A dependência da temperatura não se ajusta bem para ρ_l . $T^{4.5}$ (linha pontilhada na curva inserida na Fig. 2.16), como foi sugerido por Kubo e Ohata²³, baseados em um cálculo de dispersão elétron - magnon, mas uma combinação de termos T^2 (espalhamento elétron - elétron - elétron - elétron - magnon, mas uma combinação de termos T^2 (espalhamento elétron - elétron - elétron - elétron - magnon, mas uma combinação de termos T^2 (espalhamento elétron - elétron - elétron - elétron - magnon, mas uma combinação de termos T^2 (espalhamento elétron - elétron - elétron - magnon, mas uma combinação de termos T^2 (espalhamento elétron - elétron) e $T^{4.5}$ deveria ajustar os dados adequadamente. A dispersão elétron - fonon, também é esperado ser um importante fator na resistividade neste intervalo de temperatura²⁴. A dependência com o campo de *MR* a T = 20 K e de ρ_0 e ρ_1 são mostrados na Fig. 2.18 para $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$, onde se observa que ρ_1 é independente do campo para campos baixos

(decrescendo para ~ 15 % entre H = 1 T e 4 T), que é uma taxa anômala, visto que M(H) é saturada para H > 1 T, e a aplicação de uns poucos teslas deveria ser somente uma pequena perturbação sobre o campo de troca da ordem de 200 T, que são esperados no ferromagneto com $T_C \sim 250$ K. A dependência com o campo de ρ_I (e com **MR**) a campos altos, portanto, implica um intenso acoplamento magnetoelástico ou uma sensibilidade muito alta ao espalhamento magnon - elétron para campos externos. Isto é mais notável na Fig. 2.18, embora, para volume, a **MR** acontece a baixas temperaturas com campos baixos (H < 0.5 T), onde $\rho_0(H)$ decresce bruscamente e onde M(H) indica que a magnetização de domínio está alinhada com o campo. Estes dados implicam fortemente que a **MR** a baixas temperaturas pode ser grandemente atribuída aos efeitos dos domínios.

A contribuição da parede de domínio à MR no material GMR provavelmente resulta da forte correlação entre a ordem FM local e o comportamento metálico via troca dupla. A spins na parede de domínio campos baixos, os não estão necessariamente ferromagneticamente alinhados e deste modo originarão resistência. Uma vez que a fase desordenada dos spins é isolante, não é surpreendente que mesmo uma pequena perturbação local do ferromagnetismo dentro das paredes do domínio pode conduzir a uma resistividade significativa, porém cálculos detalhados deste efeito não existem. Num campo forte, as magnetizações dos domínios são aproximadamente paralelas, e deste modo as paredes de domínios tem uma muito menor influência que a campos baixos. Quando $T \rightarrow 0$, MR aumenta com a diminuição da temperatura, isto é devido ao incremento da contribuição relativa a $\rho(T)$ de ρ_0 quando o espalhamento térmico é congelado. A baixas temperaturas a MR é maior em um volume cristalino que em uma amostra de filme fino, a qual tem resistividade mais baixa^{19, 22}. Isto sugere que a MR pode ser aumentada pelos pequenos tamanhos de grão dentro da amostra cerâmica, conduzindo a mais domínios magnéticos, um resultado que poderá ter implicações tecnológicas.



Fig. 2.18.- Curva po, $\rho_1 \in MR_{h(H,0)}$ como função do campo a T = 20 K para o composto $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (similar resultado para $x=0.20, 0.33 \ e \ 0.45$). A figura inserida mostra $MR_h(H,0)$ como função de M^2 a $T = 5 \ K.^{18}$

A Fig. 2.15, mostra que para $x \sim 0.50$ o estado principal torna-se um antiferromagnético isolante^{9, 17}. Da Fig. 2.19, para 0.50 < x < 0.75 acharam [de M(T) para 275 < T < 360] que Θ_c (constante de Curie) > 0, o que sugere que a interação *FM* entre os spins é dominante. A temperaturas inferiores há uma transição de fase, presumivelmente para o estado *AFM*, e vemos isto na Fig. 2.19 como uma queda em *M* em uma temperatura que foi chamada de temperatura de Néel (T_N) . Também em T_N , (Fig. 2.20) observa-se uma inflexão em $\rho(T)$ que corresponde a um pico agudo em $d\{ln(\rho)\}/dT$, tal como se espera ver em uma transição de ordenamento de cargas. Isto sugere que o ordenamento de cargas em T_N suprime o ferromagnetismo produzido por efeitos de troca dupla em altas temperaturas, permitindo ao sistema entrar num estado *AFM*. A existência de ordenamento de carga também deveria explicar o máximo em $T_N(x)$ no diagrama de fase, desde que super-redes carregadas deveriam presumivelmente ser favorecidas por uma população de íons Mn^{+3} e Mn^{+4} .

O comportamento dos dopantes próximo à transição de um estado principal *FM* para um estado *AFM* é particularmente curioso, como é sugerido de dados ambíguos de espalhamento de neutrons¹⁷. Em x = 0.45, $M(T \rightarrow 0)$ atinge quase completamente a saturação *FM*, como deveria esperar-se para um estado *FM* principal.



Fig. 2.19.- Magnetização de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ a 4 T medida sob aquecimento. A figura inserida 1/M vs T, e a linha reta indica $\Theta_C > 0$ para cada dopagem.¹⁸

Para x = 0.48 tem-se uma transição FM em ~130 K e uma pequena queda em M em 190 K. Para x = 0.50, outra vez aparece a transição FM, mas M desce rapidamente a uma fração da magnetização de saturação, presumivelmente indicando a transição para um estado completamente AFM. Para $x = 0.48 \ e \ 0.50$, a existência de um estado FM em um intervalo intermediário de temperatura é indicada por M(H) saturando para $H \ge 2 T$ e pelo aumento de M para uma fração grande (~70 %) do momento ferromagnético total, comportamento que não é observado para x > 0.50.



Fig. 2.20.- Dependência em temperatura de ρ e M em $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ sob resfriamento e aquecimento a H = 1 T.

Para x > 0.50 não é observada diferença entre M(T) sob aquecimento ou resfriamento, sugerindo que as transições para o e do estado AFM são de segunda ordem. Para x = 0.48 e0.50, todavia, as temperaturas nas quais as transições a e desde o estado AFM acontecem (T_{AFM}) , variam grandemente (~ 50 K) entre o resfriamento e aquecimento, como mostra a Fig. 2.20, implicando uma forte transição de primeira ordem. O que diferencia estes níveis de dopagem para valores superiores de x é que eles experimentam uma transição FM a altas temperaturas, em vez de simplesmente desenvolverem alguma ordem FM de curto alcance. A transição AFM é deste modo de um estado de spin ordenado a outro, a mudança de simetria conduzindo ao comportamento de primeira ordem. Não se observa dependência de T_{AFM} na taxa de resfriamento/aquecimento, mas é achado que T_{AFM} é suprimida num campo magnético ($\Delta T_{AFM} \sim 20 K$ entre 0.1 e 2.0 T) quando é resfriado e aquecido, presumivelmente devido a que a energia de Zeeman é inferior no estado FM.

A transição de primeira ordem é acompanhada por uma grande diferença de quase duas ordens de magnitude em ρ entre o resfriamento e aquecimento próximo a T_N , como mostra-se na Fig. 2.20 para x = 0.50. O estado *FM* quando x = 0.50 não parece ser condutor, uma vez que $\partial \rho / \partial T < 0$ no regime *FM*, implicando que a resistividade é governada por processos radicalmente diferentes dos que atuam para níveis de dopagem menores.

2.3.3.- Magnetorresistência colossal em composto policristalino de La-Y-Ca-Mn-O²⁵ em volume

Magnetorresistência MR_H de até 10000 % foi reportada por Jin e colaboradores em materiais policristalinos de La-Y-Ca-Mn-O.

As amostras foram preparadas a partir de $La(CO_3)$, Y_2O_3 , $CaCO_3$ e $MnCO_3$ e posteriormente sinterizadas a 1400 °C por um tempo de 4 h em atmosfera de oxigênio. A microscopia óptica indica que o tamanho de grão na amostra é ~ 20 μm e a porosidade é ~ 5 % - 10 %.

As medições de resistividade foram feitas pela técnica de 4 pontas, em um magneto supercondutor. O campo aplicado foi paralelo à direção da corrente. A curva M - H e M - T foram obtidas usando um magnetômetro de amostra vibrante.

A figura 2.21 mostra o padrão de raios X do composto $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$.



Fig. 2.21.- Padrão de difração de raios-X da amostra de La-Y-Ca-Mn-O a 300 K (Ref. 26).



Fig. 2.22.- Magnetorresistência como função de temperatura para as amostras de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ e $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_3$.

A figura 2.22 mostra $MR_{H(6T,0)}$ como função de temperatura para as amostras de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ e $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$. A amostra de La-Ca-Mn-O tem uma MR_H máxima de ~ 1000 % a ~230 K com um campo aplicado de 6 T e a amostra dopada com Y mostra MR_H de ~ 10000 % a uma temperatura de ~ 140 K. A causa do crescimento da MR não está claramente entendida, mas uma possível explicação seria o decréscimo do parâmetro de rede que é causado pela substituição de La^{3+} (raio iônico de ~1.22 Å) com um íon pequeno Y^{3+} (raio iônico de ~1.06 Å), de modo que o parâmetro de rede resultante da estrutura cúbica perovskite de La-Y-Ca-Mn-O é de $a \sim 3.859$ Å, notadamente menor que $a \sim 3.867$ Å correspondente à amostra de La-Ca-Mn-O.

A figura 2.23 mostra a $MR_{H(6T,0)}$, a resistência sem campo aplicado e a magnetização como função da temperatura. A curva de resistência versus temperatura exibe um pico em ~ 150 K.

A temperatura de magnetorresistência máxima (~140 K, $MR_{H(6T,0)}$ ~10000 %) é inferior à temperatura onde R_0 é máximo. Também a figura 2.23 mostra a curva de magnetização (H = 1 T) versus temperatura, a qual é fortemente ferromagnética com $M \sim$ 320 emu/cm³ a 50 K e ~ 100 emu/cm³ a ~ 150 K.

A figura 2.24 mostra a curva de resistência versus campo aplicado (H) a ~140 K (temperatura onde acontece a *MR* máxima), onde a resistência da amostra é $R_{H=0} \sim 539.3 \Omega$ (ou resistividade po ~ 4.3 Ω cm), e decresce para $R_{H=6T} \sim 5.3 \Omega$, resultando uma *MR*_H ~10 000 %. A curva mostra também que a maior queda da resistência acontece para $H \leq 2T$.



Fig. 2.23.- Curvas R, $MR_{H(6T,0)}$ versus Temperatura para La-Y-Ca-Mn-O.



Fig. 2.24.- Curva resistência versus campo aplicado para *La-Y-Ca-Mn-O* a *140K*.

2.3.4.- Magnetorresistência gigante em filmes finos de óxidos de manganês La-Ca-Mn-O¹³

Os filmes finos de La-Ca-Mn-O, ~ 1000Å de espessura, foram crescidos epitaxialmente sobre substrato de LaAlO₃ (100) com parâmetro de rede a = 3.79 Å, pelo método de deposição de laser pulsado (**PLD**). A temperatura do substrato foi de 650 - 750 °C, e a pressão parcial do oxigênio na câmara foi mantida entre 100 - 300 mTorr. A composição nominal do alvo foi $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+8}$. A composição química do filme depositado é similar à do alvo usado para a deposição, determinada por microanálise eletrônica e Rutherford backscattering analysis. A difração de raios X e a análise de ângulo oscilante indicam que o filme tem estrutura cúbica de tipo perovskite com um parâmetro de rede de a = 3.89 Å (a = 7.78 Å do ponto de vista cristalográfico).

A resistência elétrica e a magnetorresistência dos filmes foram medidas como função da temperatura e campo magnético pela técnica de 4 pontas (usando uma corrente constante) num magneto supercondutor com campo aplicado máximo de H = 6 T. A direção do campo aplicado foi paralela à direção da corrente. Algumas das medições foram levadas a cabo com o campo aplicado perpendicular à direção da corrente no filme. A curva M - H foi obtida usando um magnetômetro de amostra vibrante com um campo máximo de H = 1 T.



Fig. 2.25.- Comportamento da magnetorresistência de filmes de La-Ca-Mn-O epitaxial (tratado termicamente a 900 °C/30 min).

Os filmes depositados de La-Ca-Mn-O exibem baixa MR_H , tipicamente menos que ~ 500 %, em um amplo intervalo de temperatura de 50 K - 300 K, mas uma MR superior é obtida por tratamento térmico a 900 °C/30min, numa atmosfera de oxigênio (3 atm de oxigênio).

Como se mostra na Fig. 2.25 a curva ρ vs. H do filme de La-Ca-Mn-O exibe um valor grande de magnetorresistência de 127 000% a 77 K (mais de mil vezes decresce a resistividade). A resistividade do filme a campo zero, $\rho \sim 11.6 \ \Omega \ cm \ (R = 1.35 \ M\Omega)$, decresce na presença de um campo aplicado $H = 6 \ T \ a \sim 9.1 \ m\Omega \ cm \ (R = 1.06 \ K\Omega)$. O dado a 77 K indica que a maior porção da queda da resistividade acontece para $H < 2 \ T$. O valor de 127 000% da MR_H nestes filmes é colossal comparado a 5 % - 150 % da magnetorresistência observada nos filmes de multicamadas. Medições em outras temperaturas deram MR mais baixas, por exemplo, 14 400 % a 110 K e 54 100 % a 60 K, como mostra-se na Fig. 2.25.

A Fig. 2.26 mostra ρ , $MR_{H(6T,0)}$ e M como função da temperatura do filme de La-Ca-Mn-O. A curva ρ vs. T exibe um máximo a ~ 95 K, mostrando um comportamento semicondutor $(d\rho/dT < 0)$ acima e um comportamento metálico $(d\rho/dT > 0)$ abaixo desta temperatura. A máxima magnetorresistência está quase localizada na região do comportamento metálico do lado esquerdo do pico da resistividade e a baixa temperatura. Notamos que o pico da magnetorresistência acontece à temperatura onde a resistividade é a metade do valor no pico da resistividade ou próximo ao ponto de inflexão da curva.

A Fig. 2.26 mostra também a curva da magnetização M (H = 1 T) vs. temperatura para o filme de La-Ca-Mn-O, onde observamos que é fortemente ferromagnética com $M \sim 200 \ emu/cm^3$ a 50 K e $M \sim 100 \ emu/cm^3$ a 150 K. As curvas M-H medidas a várias temperaturas estão dadas na Fig. 2.27, as quais exibem coercitividade H_c em torno de 30 Oe - 50 Oe.



Fig. 2.26.- Curvas ρ , MR_{H} , e M vs T para filme de La-Ca-Mn-O epitaxial.

O mecanismo responsável por esta grande magnetorresistência observada nos filmes está relacionado à transição de semicondutor a metal, embora o mecanismo exato não esteja claramente entendido até o momento. As primeiras análises sugerem várias possíveis explicações para descrever este mecanismo, como por exemplo, um espalhamento por spins desordenados, pulos dos polarons magnéticos, e dispersão magnética crítica^{8, 14}. Todavia, o fato que o pico da magnetorresistência no presente filme de *La-Ca-Mn-O* ocorre, não próximo à temperatura de transição magnética onde M é aproximadamente zero, mas na região onde M é significativa (Fig. 2.26), indica que o espalhamento por spins desordenados mão é provavelmente o principal fator de contribuição para a resistividade. O comportamento resistivo próximo à temperatura do pico MR sugere que a muito grande magnetorresistência observada está relacionada à transição de semicondutor a metal.

Se o filme é tratado termicamente por um tempo grande, exemplo, $900^{\circ}C/3h/3$ atm. O_2 , a temperatura do pico da magnetorresistência é deslocada para uma temperatura superior, aumentando o valor de $MR_{H(6T,0)}$ (~ 11 000 %). A 77 K e campo muito menor, exemplo, H = 1000 Oe, a MR_H é ~28 %.

35



Fig. 2.27.- Curva de magnetização para o filme de La-Ca-Mn-O.

O comportamento de *MR* do filme *La-Ca-Mn-O* não depende somente do tratamento térmico posterior, mas também depende da composição e de detalhes do processamento, incluindo várias condições de deposição do filme. Por exemplo, uma pressão parcial superior de oxigênio p_{O_2} tende a produzir filmes com temperatura superior do pico de resistência. A magnetização, especialmente próximo à temperatura ambiente, também aumenta notavelmente com p_{O_2} . Um filme depositado a $p_{O_2} \sim 300 \text{ mTorr}$ dá uma *MR*_H de $\sim 1300 \%$ a 260 K e $\sim 470 \%$ a 280 K, este último dado como mostra a Fig. 2.28. O filme é fortemente magnético a estas temperaturas, com $4\pi M$ maior que 2000 G. A natureza exata desta mudança em comportamento da *MR* com a pressão parcial de oxigênio não está todavia entendida.



Fig. 2.28.- Curva p vs. H (La-Ca-Mn-O) a 280 K.

A presença de fronteiras de graõs parece ser prejudicial para a obtenção de valores muito altos de *MR*, levando em conta as seguintes observações: (i) Amostras policristalinas em volume de *La-Ca-Mn-O* de composições semelhantes, exibem baixa *MR* com valores de ~ 100 % ou menos entre 4.2 K e 300 K, devido a que é demasiado condutivo ($\rho < 50 \ m\Omega \ cm$ a 4.2 K - 200 K); (ii) Filmes não epitaxiais (não monocristalinos) depositados sobre substratos com uma diferença muito grande de parâmetro de rede [tal como *Si*, *MgO* (100)] ou sobre substratos policristalinos (tal como Zircônia estabilizada por *Y*₂*O*₃) produzem baixos valores de *MR* de menos de ~ 200 %. Estas observações sugerem fortemente que monocristalinidade com alto grau de epitaxia e ausência de fronteiras de graõs, tal como foi mostrado por análises *TEM* e análise de raios *X* para o filme *La-Ca-Mn-O*, é uma condição necessária para obter magnetorresistência muito alta.

2.3.5.- Magnetorresistência dependente da espessura em filmes finos de La-Ca-Mn-O⁴

Tem-se observado que alvos densos e mais uniformes (exemplo: sinterizados a altas temperaturas e tempos longos) produzem filmes de maior qualidade com melhoramento da epitaxia, menor incorporação de partículas, melhor homogeneidade e uniformidade na espessura, deste modo exibindo valores altos de *MR*.

A magnetorresistência em filmes finos de *La-Ca-Mn-O* exibe uma forte dependência com a espessura do filme como mostra-se na Fig. 2.29. Esta curva foi construída usando os valores mais altos de *MR* (desde 110 - 230 K, H = 6 T) para cada espessura do filme depois do tratamento térmico sob várias condições (750 °C - 950 °C desde 1 h - 12 h) em atmosfera de oxigênio (3 atm) e onde o campo aplicado é paralelo à direção da corrente. A curva mostra um máximo para uma espessura de filme de ~1000 Å, com uma alta *MR*_H de 1.1 milhão %. Os valores para espessuras dos filmes estudados se mostram na tabela II.III.

Espessura Å	<i>MR_H</i> (%)		
100	2200		
500	21000		
1000	1100000		
2000	1700		
5000	1400		

Tabela II.III.- Valores de $MR_{H(6T,0)}$ cada espessura de filme.

S. Jin e colaboradores, acharam que o comportamento de $MR_H > 10\ 000\ \%$ para filmes de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ só foi obtido para filmes de crescimento epitaxial sobre monocristais de $LaAlO_3$, mas não para formas policristalinas. Quando foram depositados sobre substratos policristalinos de Zircônia estabilizada por Y_2O_3 ou sobre substratos monocristalinos de parâmetro de rede muito diferente, tais como Si ou MgO, a MR_H do filme foi muito baixa, tipicamente menor que ~ 500 %. Deste modo é possível que magnetorresistências muito grandes estejam relacionadas com a deformação da rede, devido ao efeito de compressão da epitaxia imposta pelo substrato.

O grau de deformação epitaxial da rede do filme La-Ca-Mn-O pelo substrato $LaAlO_3$ é esperado diminuir quando o filme começa a engrossar. A espessura do filme deveria então consistir de uma deformação, com resistividade muito alta, MR alta próximo ao substrato, e menos deformação, com baixa resistividade, MR baixa, fora da região do substrato. Os dados da Fig. 2.29 e os argumentos mencionados suportam a hipótese de que o comportamento de MR nos La-manganatos está relacionado à otimização do parâmetro de rede da perovskite e que esta mudança no parâmetro de rede afetaria a distância interatômica e o ângulo entre spins, deste modo influenciando na interação de troca magnética ou eletrônica entre dois cátions magnéticos separados por um ânion.

Também é notável que entre os três manganatos ferromagnéticos de tipo perovskite com a mesma estequiometria com *La* parcialmente substituído com os elementos do grupo *IIA*, tais como $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3+\delta}$ e $La_{0.67}Ba_{0.33}$ $MnO_{3+\delta}$, somente o sistema *La-Ca-Mn-O* exibe uma grande MR_H de $10^5 - 10^6$ %. Sistemas de *La-Sr-Mn-O* e *La-Ba-Mn-O*, tanto quando formam volume ou filmes, exibem baixa MR_H , menor que ~ 500 %. O raio iônico de Sr e Ba (1.27 e 1.43 Å respectivamente) são muito maiores que o do Ca (1.06 Å), e portanto, os parâmetros de rede na estrutura perovskite são correspondentemente grandes.



Fig. 2.29.- Magnetorresistência dependente da espessura para filmes de La-Ca-Mn-O (Substrato de $LaAlO_3$).

A *MR* grande para filmes de *La-Ca-Mn-O*, quando é mais fino que 1000 Å, pode ter várias origens, que podem ser:

- Uma deformação de rede ótima para MR altos.
- Uma diferença estrutural ou química (eg: estequiometria de oxigênio).
- Uma contaminação por difusão a partir do substrato.

Quando um volume de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ é modificado por uma substituição parcial de La por Y formando $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$, o parâmetro de rede é reduzido¹¹ desde 3.867 Å até 3.859 Å, resultando uma mudança grande em MR no material (em volume) dopado de Y. Este resultado em volume pode ser considerado consistente com o comportamento da dependência da MR com a espessura em filmes finos, em que a deformação da rede pode ter um papel importante no comportamento da MR no sistema La-Ca-Mn-O.

2.3.6.- Dependência da história magnética²⁷

R. Von Helmolt e colaboradores encontraram no composto $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$, na forma de filmes finos de crescimento epitaxial² uma considerável histerese, isto é, a resistência e conseqüentemente a magnetorresistência sob certas condições, dependem da história magnética.



Fig. 2.30.- Curva de resistividade como função de temperatura. a) Sem campo aplicado. b) campo aplicado de 6 T e enseguida baixada para 0 T a 80 K. c) Medida de remanência (abaixo de ~ 210 K).

Observaram que a curva da magnetorresistência a 100 K (Fig. 2.30) mostra uma pequena histerese, que não foi observada para filmes de La-Ba-Ca-Mn-O e La-Sr-Mn-O. Esta histerese é mais pronunciada a temperaturas abaixo e ao redor da temperatura de máxima resistência (~120 K) indicando deste modo, que uma ordem magnética existe nesta região de temperatura. Após aplicar diferentes magnitudes de campo magnético e baixar a zero, para uma temperatura fixa de 40 K, a amostra "lembra" o máximo valor quando o campo foi aplicado. Por exemplo, para um campo de 1 T, 2 T ou 4 T (aplicado à taxa de 1 T/min), o valor da resistência foi de 80 %, 58 % ou 40 % do valor inicial.²⁷

A figura 2.30 mostra a resistividade como função de temperatura durante aquecimento a campo zero. Ambas as curvas foram medidas depois que a amostra foi resfriada a 80 K a campo zero, mas a curva superior (Fig. 2.30 b) foi obtida após de aplicar um campo de 6 T

que em seguida foi baixado a zero, para uma temperatura fixa de 80 K. A diferença entre ambas as curvas, portanto é uma medida da "remanência" da magnetorresistência, que decresce com o incremento da temperatura (Fig. 2.30 c). Esta remanência desaparece próximo a 210 K, de modo que um ordenamento deve estar presente até esta temperatura.



Fig. 2.31.- Momento magnético como função da temperatura sob campo aplicado de 10 mT. $\rho(H)$ como função da temperatura.

R. Von Helmolt e colaboradores observaram que a relaxação da resistência quando o campo magnético aplicado é estacionado em um determinado valor durante uma varredura, e que esta relaxação tem uma dependência logarítmica com o tempo, que é característica da relaxação do momento magnético (viscosidade magnética ou "magnetic aftereffect") de magnetos duros, aglomerados superparamagnéticos e também de vidro de spin. Também foi observada uma relaxação da resistência quando muda a temperatura²⁷, observando outra vez uma relaxação com dependência logarítmica no tempo. Deste modo efeitos semelhantes ao observado para vidro de spin são prováveis, então, da mesma maneira que a resistência, a magnetorresistência também deve ser sensível ao tempo (tempo de relaxação).

Entre 140 K e 210 K, observa-se (Fig. 2.31) que o momento magnético é pequeno (embora medido em campo magnético pequeno) e por tanto deve-se assumir que nesta região está presente principalmente uma estrutura de spin antiferromagnética, com um pequeno ferromagnetismo parasítico. Um arranjo helicoidal antiferromagnético presumivelmente ocorre nesta região e a amostra tem comportamento semicondutor. A fácil

polarização do spin da rede combinado com o relação entre a interação magnética e de transporte elétrico resultante do modelo de troca dupla, conduz à polarização do spin da rede pelos portadores de carga e deste modo à formação do polaron magnético. A diferença em energia entre um arranjo helicoidal e uma estrutura inclinada é usualmente pequena e principalmente é devida à anisotropia do cristal, e portanto o ferromagnetismo parasítico é semelhante a uma pequena perturbação, por exemplo, devido a uma impureza magnética. A estrutura helicoidal de spin seria mudada até uma estrutura inclinada com um momento magnético liquido, aplicando um campo magnético externo. Para esta configuração de spin, a resistência começa a ser muito inferior e a temperatura de transição metál-semicondutor desloca-se para temperaturas superiores, quando um campo é aplicado

A diferença do valor teórico da magnetização pode também ser explicada pela não homogeneidade magnética, isto é, a ocorrência simultânea do antiferromagnetismo e ferromagnetismo dos domínios. Este proporciona outra explicação da relaxação, que poderia ser uma conseqüência da interação entre estes domínios.

2.4.- APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS¹³

O fato que a resistividade elétrica do material pode ser manipulada por um campo magnético aplicado, pode levar a várias aplicações tecnológicas, como por exemplo a fabricação de um microfone magnetorresistivo, onde um pequeno sensor de tipo *MR* de *La-Ca-Sr-Mn-O*, é montado sobre um diafragma plástico, então, quando as ondas sonoras batem no diafragma e este começa a vibrar, o sensor *MR* move-se em relação ao magneto, o qual fornece um gradiente de campo, e este causa sobre o sensor uma mudança na resistividade, e conseqüentemente uma mudança na voltagem de saída ΔV .¹³ O sinal do sensor em *mV* e em condições não amplificadas decresce com a distância da fonte de som como mostra a Fig. 2.32.

Um experimento para estimar o sentido do campo local foi levado a cabo por S. Jin e colaboradores à temperatura do nitrogênio liquido, como segue. Uma pena magnética (uma

pequeno magneto de *Nd-Fe-B* fixado no extremo de uma barra) foi posicionado em torno de *1 mm*, acima e verticalmente dentro dos limites de um filme de *La-Ca-Mn-O* (2mm x 3mm x 1000Å). O campo magnético da pena a esta distância foi ~1000 Oe; embora, por causa da orientação aproximadamente perpendicular do campo e do fator desmagnetizante, o campo efetivo sobre o filme é estimado ser muito inferior a 1000 Oe. A resistência do filme é $R = 15.9 \ k\Omega$ (ou $\rho = 106 \ m\Omega \ cm$) a 77 K. A variação na voltagem de saída no filme pela aproximação do campo foi medida pela técnica de 4 pontas usando uma corrente constante de 1 mA. A voltagem de 15.9 V a campo zero foi alterada para 14.6 V quando a pena magnética chegou próximo ao filme, de modo que mudança no sinal de voltagem do sensor ΔV foi de 1.3 V (muda ~ 8 %). A medição à temperatura ambiente num filme de $La_{0.55}Ca_{0.25}Sr_{0.08} \ MnO_x$ ($\rho ~ 1.4 \ m\Omega \ cm$, $R ~ 280 \ \Omega$) levemente modificado em sua composição e de tamanho similar, deu uma voltagem de saída ΔV de ~1.3 mV (muda ~ 4.6 %), um sinal suficiente para múltiplas aplicações em sensores. Como espera-se o sinal ΔV decrescer com a distância ao sensor, o sensor magnetorresistivo pode ser usado como um dispositivo de leitura de posição.



Fig. 2.32.- Sinal do sensor acústico vs. proximidade.

A substâncialmente alta resistividade elétrica nos filmes de La-Ca-Mn-O, tipicamente de 2-4 de ordens de magnitude superior que os materiais metálicos magnetorresistivos tal como Permalloy 80Ni-20Fe, poderia ser uma vantagem para a leitura do campo, já que a saída do sensor ($\Delta V/\Delta H$ ou $\Delta R/\Delta H$) é muito maior. A curva R vs. H para este filme *La-Ca-Sr-Mn-O* a temperatura ambiente é aproximadamente linear para um intervalo relativamente amplo de campo aplicado, como mostra-se na Fig. 2.33.



Fig. 2.33.- Curva R vs. *H* para o filme $La_{0.55}Ca_{0.25}Sr_{0.08}MnO_{3+\delta}$.

Deste modo, $MR \sim 4.6 \%$ a $H \sim 1000 Oe$ é equivalente a uma $MR \sim 0.046 \%$ para um campo de $\sim 10 Oe$ (próximo ao nível do campo de muito interesse para uma cabeça de leitura de gravação). Como a resistência elétrica deste filme de óxido é aproximadamente duas ordens de magnitude superior que qualquer Permalloy (MR sobre o ordem de 3 % para H = 10 Oe), a leitura do campo de saída em voltagem pode ser comparável para os dois materiais ao mesmo nível de um sensor de corrente. Para uma corrente constante de 1 -10 mA, o sinal de voltagem ΔV deste filme não otimizado para H = 10 Oe seria 0.13 -1.3 mV, comparável ao valor ΔV do filme Permalloy de mesma dimensão.

A vantagem que tem uma cabeça de leitura magnetorresistiva com respeito à cabeça indutiva é que a cabeça de leitura indutiva mede dB/dt, enquanto a cabeça magnetorresistiva é diretamente sensível a *B*, onde o parâmetro importante é a mudança de porcentagem na resistência.

3.- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.- INTRODUÇÃO.-

Nessa seção descreveremos a técnica utilizada no preparo das amostras cerâmicas de La-Ca-Mn-O de estrutura perovskite dopadas com os elementos: Er, Gd, Ho e Y, assim como as técnicas de caracterização.

O parágrafo 3.2 refere-se ao procedimento e à técnica utilizada na obtenção das amostras, o parágrafo 3.3 refere-se às técnicas de caracterização e à descrição dos equipamentos utilizados.

3.2.- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas seguindo a técnica convencional para materiais cerâmicos, ou seja, foram sinterizadas misturando proporções estequiométricas a partir dos óxidos dos elementos envolvidos (tabela III.I), utilizando um forno de marca HARPER que atinge até uma temperatura de 1500 °C. Antes de fazer o processo de mistura, os óxidos são calcinados a temperaturas entre 950 °C e 1000 °C, mas o óxido MnO_2 foi calcinado à temperatura de ~ 650 °C devido a que a temperaturas superiores este óxido apresenta uma mudança de cor, de preto para marrom, o que, a sua vez, indica a mudança do estado de oxidação. Os óxidos foram calcinados em cadinho de platina ou alumina.

Tabela III.I.- Óxidos utilizados no preparo das amostras.

Óxido	Pureza	Fabricante
MnO ₂	92 %	Carlo Erba
La_2O_3	99 %	Carlo Erba

CaO	99.5 %	Jhonson Mathey
Gd_2O_3	99.99 %	Jhonson Mathey
Ho ₂ O ₃	99.99 %	Jhonson Mathey
Er_2O_3	99.99 %	Jhonson Mathey
Y ₂ O ₃	99.99 %	Jhonson Mathey

As amostras foram preparadas como segue:

1.- Cálculo estequiométrico a partir dos óxidos dos elementos envolvidos para se obter o composto $La_{0.66-x}A_xCa_{0.33}MnO_{3-\delta}$ (A = Er, Gd, Ho, La, Y)

Exemplo:

 $A La_2O_3 + B CaO + C MnO_2 + D A_2O_3 \rightarrow E La_{0.66-x}A_xCa_{0.33}MnO_{3+\delta}$

Na tabela III.II mostra-se a porcentagem em peso dos óxidos que foram misturados para a obtenção das amostras.

Amostra	La_2O_3	CaO	MnO ₂	Er_2O_3	Gd_2O_3	Ho_2O_3	Y ₂ O ₃
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$	50.69	8.73	40.58				
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	45.13	8.55	40.14	6.18			
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$	45.53	8.54	40.09		5.85		
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	45.42	8.51	39.99			6.08	
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	46.55	8.73	40.99	+			3.73

Tabela III.II.- Porcentagem dos óxidos de cada amostra.

2.- Após se encontrar os coeficientes estequiométricos pesa-se os óxidos em uma balança eletrónica de marca LIBROR (1 mg - 280 g), objetivando o total de 10 g para cada amostra.

3.- O processo de mistura se faz primeiramente manualmente e em seguida mecanicamente num moinho de bolas. Em seguida divide-se a amostra em 5 porções aproximadamente iguais e cada porção se coloca dentro de uma matriz para ser prensada e

assim formar pequenas pastilhas; a prensa utilizada é uma prensa hidráulica uniaxial e a força utilizada foi de aproximadamente de 5 TN-F.

4.- As pastilhas são colocadas em um cadinho de platina e tratadas termicamente em um forno elétrico HARPER a ~950 °C em um processo de homogeneização por um tempo de 24 h.

5.- As pastilhas sinterizadas são moídas até se obter um pó muito fino, então repete-se o procedimento 3 e 4, mas o tratamento térmico se faz a uma temperatura de ~ $1400 \, ^{\circ}C$ colocando dentro do forno que se encontra à temperatura inicial de ~ $700 \, ^{\circ}C$.

6.- Se repete o procedimento 5, mas desta vez só uma pastilha é feita, a temperatura é aumentada desde a temperatura ambiente até atingir uma temperatura de ~ 1400 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento ao redor de ~ 100 °C/h. O resfriamento foi até atingir ~ 700 °C, e a seguir a amostra é tirada do forno para a temperatura ambiente. Os tempos de tratamento térmico para cada amostra são dados na tabela III.III.

Todos os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera ambiente.

Amostra	Trat. Térmico(horas)			
	1° etapa	2°etapa		
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$	24	24		
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	24	36		
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	24	128		
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	24	128		
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	24	128		

Tabela III.III.- Tempo de tratamento térmico.

3.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1.- Metalografia óptica

Os tipos de informação que obtemos com as análises de metalografia óptica acerca da estrutura das amostras são: a quantidade de fases presentes e sua morfologia, sua uniformidade, sua porosidade, e tamanho de grão.

Para as análises da estrutura por metalografia, as amostras foram cortadas com uma serra diamantada em forma laminar de comprimento e espessura de *1mm* e 0.5 mm respectivamente, após o que foram embutidas em resina acrílica de pó de cobre, as quais foram compactadas em uma prensa uniaxial a quente de marca TEMPOPRESS. O processo de embutimento se realiza entre 180 °C e 200 °C a uma pressão de 150 Kgf/cm² por um tempo de 8 minutos. As pastilhas resultantes têm aproximadamente 30 mm de diâmetro e ~ 3 mm de altura.

A amostra embutida é lixada desde uma grana de 400 mesh até 1200 mesh e finalmente polidas em pano de linho até 1 μ m; estes polimentos eram acompanhados com a observação de um microscópio com a finalidade de que cada vez que trocávamos de lixa o polimento tinha que ser feito corretamente, isto é, cobrindo os riscos anteriores.

Para a análise metalográfica foi utilizado um microscópio óptico de marca Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 32, com recurso de luz polarizada. Este equipamento opera com um aumento de até 2000 vezes e tem uma câmara fotográfica como parte integrante desse sistema óptico.

3.3.2.- Microssonda eletrónica²⁸

Os tipos de informação que obtemos com a microssonda eletrónica é acerca da estequiometria de uma dada fase ou composição de uma amostras. As medições foram feitas em colaboração com o Professor Carlos Ribeiro em um equipamento SEM marca CAMECA.

O objetivo da microanálise quantitativo é a determinação de frações atômicas, m_i ou frações em massa, C_i , dos elementos em um amostra multicomponente (i = a, b, c,...) contidos em um determinado microvolume, maior que o tamanho da sonda eletrônica efetiva.

Suponhamos um caso em que tanto o espécime como o padrão são expostos a feixes equivalentes, com energia adequada para excitar uma linha espectral de um determinado elemento que denotamos a, de maneira que a transmissão de energia é total e onde toda a energia é absorvida e liberada como raios-X, característicos do mencionado elemento e que logo são medidos com resultados $_{i}I_{a}^{e}$ e $_{i}I_{a}^{p}$, respectivamente no espécime (e) e padrão (p) (o sub-índice esquerdo indica esta situação ideal).

Nesta situação estamos considerando nulos os efeito adicionais (somente consideramos a exitação de raios-X característicos do elemento a) que tem lugar como interações não radiativas do feixe incidente com a amostra e interações com perda de energia da radiação gerada no meio. Para análise quantitativa do elemento a, os dois conjuntos de contas de raios-X da linha característica são comparados e definidos a razão: $_i k_a = _i I_a^e / _i I_a^p$. Então, dado que o conteúdo do elemento a no padrão, $_i C_a^p$, é conhecido, podemos determinar o conteúdo deste elemento no espécime mediante a seguinte relação: $_i C_a^e = _i k_{a \cdot i} C_a^p$.

No caso em que os efeitos adicionais mencionados anteriormente sejam pequenos ou que ocorram com aproximadamente a mesma intensidade tanto no espécime como no padrão, podemos escrever igualmente (em primeira aproximação): $C_a^e = k_a \cdot C_a^p$ (para um padrão do elemento puro tem-se que $C_a^p = 1$) onde $k_a = I_a^e / I_a^p$. Para isto, as contas devem ser realizadas com um número igual de elétrons incidente, ou seja, em tempos iguais a mesma corrente no feixe primário. Este método tem a vantagem que quantidades pobremente conhecidas como a eficiência de coleção do detetor, as seções efetivas de ionização e a produção fluorescente podem ser canceladas na razão de intensidades de raios-X, isto é: $k_a = I_a^e / I_a^p \approx C_a^e / C_a^p$. Esta situação implica uma curva de calibração linear para o cálculo de C_a^e . Para determinar a estequiometria de nossas amostras, foram utilizados padrões dos próprios elementos envolvidos na preparação da amostras (*La, Ca, Mn, Er, Gd, Ho e Y*).

3.3.3.- Raios - X

Os difratogramas de raios-X foram realizados em um equipamento PHILIPS modelo PW 1830, utilizando radiação $K\alpha$ de cobre; a intensidade utilizada foi de 45 kV e 35 mA. O tipo de informação que obtemos com a difração de raios-X é principalmente sobre as estruturas cristalinas das fases que foram formadas na amostra.

3.3.4.- Magnetorresistência

As medições de magnetorresistência foram realizadas no Laboratório de Metais e Ligas do Professor Flávio Gandra pela técnica de *4* pontas por contato e utilizando um ímã do equipamento de NMR de marca VARIAN. A figura 3.2 mostra globalmente esse equipamento. O tipo de informação que obtemos para estas amostras é a dependência da propriedade de transporte no campo magnético aplicado.

Fazem parte deste equipamento os itens seguintes:

1.- Um porta-amostra, o qual é ilustrado na figura 3.1, e que é constituído por:

• Uma lâmina de cobre de $2 \ge 2.6 \ge 0.7 \ cm$, onde foram colocados um sensor de temperatura para baixas temperaturas de Carbon Glass modelo CGR 2000 que foi calibrado de 4.2 K até 300 K, e uma placa de alumina na qual foram feitos dois contatos paralelos de índio separados em 0.25 cm, que servem de contato de corrente.

• Uma parte superior onde se encontra enrolado fio de manganin de 30 ohm que é utilizado para aquecer o sistema.

• Uma lâmina de Fenolite de 2 x 0.7 x 0.1 cm onde foram colocadas dois contatos separados por ~0.25 cm para poder medir a diferença de potencial da amostra.

50

• Uma blindagem cilíndrica de cobre que serve para uniformizar a temperatura na região da amostra.



Fig. 3.1.- Porta amostras utilizado para medir a magnetorresistência.

2.- Um criostato de aço inoxidável, onde foi colocado o porta-amostra. Esse criostato tem 3 câmaras: uma câmara externa na qual se faz vácuo, uma câmara intermediária onde se coloca nitrogênio líquido e uma câmara interna onde se coloca o porta-amostra e também nitrogênio líquido.

3.- Um ímã constituído por duas bobinas, que foram parte da montagem de um equipamento NMR, da marca VARIAN, e onde o dispositivo NMR foi substituído por uma peça polar de 15 polegadas de diâmetro com separação de 9 cm. A fonte de alimentação destas bobinas é da marca VARIAN, de 8 kVA e de 0 - 140 Amp, com a qual obtêm-se campo de até 1.6 T.

4.- Um controlador de temperatura de marca Lake Shore modelo DRC-91CA para controle de temperatura no intervalo de 4 K até 324.9 K.

5.- Um nanovoltímetro de marca Keithley modelo 181.

6.- Uma fonte de corrente de 0 - 10 mA, construída no Laboratório de Metais e Ligas com estabilidade menor do que 1 %.

7.- Um Gaussimetro de marca F.W. Bell modelo 4048 S/W 0060401, que foi utilizado para medir o campo gerado pelas bobinas.

8.- Um microcomputador com uma placa de comunicação GPIB marca STD modelo 5210, onde estão ligados o controlador de temperatura, a fonte de corrente e o nanovoltimetro. As leituras dos sinais são feitas simultaneamente. O programa de aquisição de dados foi desenvolvido no Laboratório de Metais e Ligas e os dados tomados são processados pelo programa ORIGIN para poder acompanhar o comportamento dos dados.



Fig. 3.2.- Equipamento usado para medir a magnetorresistência.

3.3.5.- Magnetização

As medições de magnetização foram feitas com um magnetômetro de amostra vibrante, construído no Laboratório de Metais e Ligas em colaboração com o aluno de doutorado Antonio Medina.

Este equipamento mostra-se na figura 3.3, e é constituído por:

 O porta-amostra, que é um tubo de vidro, de diâmetro aproximado de 0.5 mm, onde a amostra é colocada na parte do fundo e fixada com um pedaço de papel.

- 2.- Dois amplificadores Lock-in marca EG & G modelo 5103.
- 3.- Uma fonte de tensão estabilizada marca TECTROL modelo TC 20-03.
- 3.- Um oscilador de áudio de 50-160 Hz.

5.- Um amplificador estéreo marca ESR modelo Al 9280 de 280 watts de potência.

- 6.- Um imã, o qual foi mencionado anteriormente.
- 7.- Uma unidade vibrante que está constituído por:
- Um alto-falante.
- Um circuito que controla a amplitude de vibração.
- Uma barra de bronze de aproximadamente 50 cm.

8.- Quatro bobinas coletoras que foram colocadas sobre a superfície das peças polares do imã, onde as bobinas em cada peça polar estão ligadas em contra fase e os pares de bobinas em diferentes peças polares estão em fase.

9.- Um criostato aberto na parte superior e inferior.

10.- Um recipiente de nitrogênio constituído por uma serpentina de cobre, pela qual passa um fluxo de gás nitrogênio, que utilizamos para resfriar a amostra.

11.- Um leitor de temperatura em milivolts construído no laboratório de Metais e Ligas, o qual utiliza um termopar de cobre-constatan. Utilizou-se gelo misturado com água como temperatura de referência.

12.- Um aquecedor composto de uma resistência de Carbono.

Esta técnica é conhecida como medida da susceptibilidade (ou permeabilidade) DC sob campo aplicado. Ela pode ser entendida como segue.

A fim de obter medidas da susceptibilidade magnética de um material paramagnético à temperatura ambiente, colocamos uma amostra (esférica) deste material na presença de um campo magnético (exterior), H_e , constante e uniforme. Na presença deste campo os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do mesmo, e teremos assim um momento magnético (m), resultante da amostra, onde m é resultado da magnetização M do material

$$|\mathbf{m}| = \int_{\mathbf{V}} \mathbf{M} \cdot \mathbf{dV}$$
 onde $M = \chi_m \cdot H_e$ $\chi_{\mathbf{m}} = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}_e}$;

devido a este momento magnético **m** teremos um campo magnético da amostra **B**_{amostra}. Com isto, o campo magnético próximo à nossa amostra será a soma do campo exterior e o campo devido ao momento magnético **m**

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\mathbf{e}} + \mathbf{B}_{\mathbf{amostra}}$$

Colocamos então uma bobina sensora na região próxima à amostra, e através de um sistema mecânico fazemos a amostra vibrar com uma amplitude (A) e freqüência (ω) conhecidas (ver diagrama eletrônico do magnetômetro na figura 4.12).



Fig. 3.3.- Diagrama eletrônico do magnetômetro - modo DC.

Pela lei de Faraday, teremos uma força eletromotriz induzida na bobina devido à variação de fluxo do campo magnético na região interior à bobina.

$$\varepsilon = -\frac{d}{dt}\phi_m$$



Fig. 3.4.- Diferença de potencial (ɛ) induzida pela amostra.

Como o campo exterior é constante temos

$$\phi_{\mathbf{m}} = \mathbf{B}_{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{S} + \int_{\mathbf{S}} \mathbf{B}_{\mathbf{amostra}} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{dS}$$

$$\varepsilon = -\frac{d\phi_m}{dt} = -(\frac{d}{dt}(B_e.S) + \frac{d}{dt}\int_S B_{amostra}.N.dS)$$

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{B}_{\mathbf{e}}.\mathbf{S}) = 0 \qquad j \text{ a que } \mathbf{B}_{\mathbf{e}} \text{ é constante.}$$

$$\varepsilon = -\frac{d}{dt} \int_{S} B_{amostra} \cdot N.dS$$

Esta força eletromotriz induzida gera uma diferença de potencial, que podemos medir através do osciloscópio, ou de um amplificador tipo "Lock-in".

E assim a susceptibilidade pode ser medida, se conhecemos as características do equipamento.
$$\chi_m = \frac{C_{ap} \cdot \varepsilon}{H.m}$$

onde C_{ap} é uma constante que depende das características do magnetômetro e podemos determiná-la através de uma amostra padrão, ou seja, de um material para o qual conhecemos bem sua susceptibilidade.

O valor obtido é divido pela massa da amostra para obtermos a susceptibilidade por unidade de massa do material.

Para calcular o valor de ε , precisamos determinar o campo **B**_{amostra}, devido ao momento magnético da amostra:

Campo magnético de um dipolo magnético m



Fig. 3.5.- Representação de um dipolo magnético.

A: potencial vectorial associado ao campo Bamostra

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^2} \qquad |\mathbf{A}| = \frac{\mathbf{m} \cdot \operatorname{sen} \theta}{\mathbf{r}^2}$$
$$\mathbf{r} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r}$$

componentes ortogonais de A

 $A_z = 0$, pois A é uma tangente paralela a uma circunferência paralela ao plano xy.

$$A_x = A \cdot \cos \alpha = A \left(-\frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right) = -m \cdot \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r^3} \cdot \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = -\frac{m \cdot y}{r^3}$$

$$A_y = A. \sin \alpha = A \left(\frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right) = m. \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r^3} \cdot \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{m.x}{r^3}$$

Como A é o potencial vetor associado ao campo Bamostra temos

$$\mathbf{B}_{\mathbf{amostra}} = \nabla \times \mathbf{A}$$

Como o equipamento está montado de modo que a normal N referente à área da esfera sensora está na direção do eixo z, e o que nos interessa para o cálculo do valor de ε é o fluxo : $\phi_m = \int B_{amostra} \cdot N.dS$, então só nos interessa o valor de $B_{amostra}$ na direção do eixo z (B_z) ou seja

$$\mathbf{B}_{\mathbf{Z}} = \mathbf{m} \frac{3\mathbf{z}^2 - \mathbf{r}^2}{\mathbf{r}^5}$$

considerando este valor do campo podemos obter o fluxo para uma esfera de raio R

$$\phi_{\mathbf{m}} = \int_{\mathbf{S}} \mathbf{B}_{\mathbf{a}\mathbf{m}\mathbf{o}\mathbf{s}\mathbf{f}\mathbf{r}\mathbf{a}} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{dS} = \int_{\mathbf{S}} \mathbf{B}_{\mathbf{Z}} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{dS} = \int_{\mathbf{S}} \mathbf{B}_{\mathbf{Z}} \cdot \mathbf{dS}$$

$$\phi_m = \int_S \frac{m(3z^2+r^2)}{r^5} dS$$

Transformando para coordenadas cilíndricas, obtemos:

$$\phi_m = 2.\pi \cdot m \left[3z^2 \left(\frac{1}{3z^2} - \frac{1}{3(z^2 + R^2)^{\frac{3}{2}}} \right) + \frac{1}{(z^2 + R^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{z} \right]$$

fazendo a amostra vibrar senoidalmente

$$Z = Z_0 + A.cos\omega t$$

Então

$$\varepsilon = -\frac{d\phi_m}{dt} = -\left(\frac{d\phi_m}{dz}\frac{dz}{dt}\right)$$

$$\varepsilon = A.\omega.2.\pi.m\frac{3z}{\left(z^2+R^2\right)^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{z^2}{z^2+R^2}-1\right)\operatorname{sen}\omega t$$

Em nosso caso ε é diferença de potencial induzida pela amostra e esta é lida no amplificador Lock-in em milivolts (mV).

Primeiramente para determinar a constante C_{ap} do magnetômetro, fixamos a freqüência de oscilação com o oscilador de áudio, a amplitude com o amplificador estéreo e a posição da amostra padrão onde o sinal seja máximo (máxima sensibilidade). Neste caso utilizamos como amostra padrão o Níquel, para o qual se conhece a magnetização de saturação, e a sua massa, e se mede o sinal em milivolts, então temos:

Campo que se utilizou para saturar o Níquel foi de ~0.8 T.

Frequência de oscilação (ω) = ~ 130 Hz Amplitude de oscilação = 5.00 ± 0.02 mV Magnetização de saturação = 54 emu/g m = 25.38 g $\varepsilon_{Ni} = 0.630 \text{ mV}.$ $\mathbf{C_{ap}} = \frac{\mathbf{M_{Ni} \cdot m_{Ni}}}{\varepsilon_{Ni}} = \frac{54 \times 25,38 \times 10^{-3}}{0.63} = 2.175 \frac{\text{emu}}{\text{mV}}$

Uma vez encontrada a constante do magnetômetro C_{ap} , procedeu-se a colocar as amostras devidamente pesadas no porta-amostras, mantendo os parâmetros fixos encontrados anteriormente para a amostra padrão, isto é, a freqüência e a amplitude de oscilação e a posição da amostra.



Fig. 3.6.- Magnetômetro de amostra vibrante utilizado para medir a magnetização.

4.- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.- INTRODUÇÃO.-

Nessa seção apresentamos os processos de medição, e os resultados experimentais das propriedades de transporte, magnéticas e estruturais.

Nosso estudo envolve medidas realizadas em amostras na forma de paralelepípedo e pequenas lâminas.

Os paralelepípedos e as lâminas foram obtidos fazendo um embutimento a frio em resina e posteriormente cortadas com disco de diamante a baixa velocidade e refrigerado por fluxo contínuo de óleo.

Todos os processos de medição para cada amostra foram feitos sob as mesmas condições.

4.2.- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.2.1.- Propriedades estruturais

As amostras para o estudo de raios-X foram realizadas em pequenas lâminas de diferentes tamanhos, devidamente polidas.

Os difratogramas correspondentes aos compostos de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ e $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ que são mostrados na figura 4.1, estão em concordância com a literatura anteriormente mencionada, confirmando a formação desta fase de estrutura tipo perovskite.



Fig. 4.1.- Padrilo de difração de raios-X das amostras de La-Ca-Mn-O dopadas com os elementos Er, Gd, Ho e Y. Utilizou-se radiação Cu Ka.

Os outros difratogramas para os compostos de $La_{0.60}A_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ (A = Er, Gd, Ho) na figura 4.1, são similares ao do composto de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$, confirmando a formação da fase de estrutura perovskite. Se observa que os picos se diferenciam de ângulos muito pequenos, e além disso, percebe-se a presença de alguns picos de intensidade muito fraca, os quais podem ser devidos à formação de outra fase que é observada na análise metalográfica (ver adiante).

O deslocamento dos picos acontece pela variação nos parâmetros de rede e pela deformação da estrutura, devido a que os elementos com os quais dopam-se a amostra $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ têm diferentes raios atômicos.

O cálculo dos parâmetros de rede para as amostras preparadas foi feito ajustando 7 ou _ 8 picos de maior intensidade (Fig. 4.1). Para confirmar o tipo de estrutura foram comparados sucessivamente os picos de maior intensidade com os respectivos picos adjacentes, a partir dos quais determinamos que o tipo de estrutura formado nas amostras é essencialmente o tipo perovskite cubica. Então, procedeu-se a calcular o parâmetro de rede utilizando o método de extrapolação²⁹ para um sistema cúbico, dado pela seguinte relação:

$$a = a_o + a_o K.cos^2 \theta$$

- a: equivalente ao parâmetro de rede experimental para cada ângulo θ .
- a_o : parâmetro de rede
- K : constante
- θ : ângulo onde encontra-se o pico ($40^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$)

As Figuras 4.2 - 4.6 mostram os valores do parâmetro de rede *a* encontrados para cada pico em função do $cos^2 \theta$.



Fig. 4.2.- Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$ para a amostra de $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$.



Fig. 4.3.- Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$ para a amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$



Fig. 4.4.- Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$ para a amostra de $La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$.



Fig. 4.5.- Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$ para a amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$.



Fig. 4.6.- Extrapolação do parâmetro de rede medido versus $cos^2 \theta$ para a amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$.

Observamos da Figura 4.2 que para o sistema puro *La-Ca-Mn-O*, os dados do gráfico estão menos dispersos ao redor do valor médio (linha reta). Para os demais sistemas dopados (Figs. 4.3 - 4.6), os dados estão bastantes dispersos, mas mesmo assim pode-se afirmar que a estrutura observada é a perovskite cúbica.

Também observamos da tabela IV.I, que à medida que o raio iônico do elemento dopante de terra rara diminui o parâmetro de rede também diminui, como esperado. Os resultados obtidos dos parâmetros de rede para a amostra pura e a amostra dopada com Y diferem muito pouco dos valores da literatura^{16,25} ($La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$, $a \approx 3,867$ Å e $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$, $a \approx 3,859$ Å).

La-Ca-Mn-O + A	r. iônico de $A(A)$	a _o ±0.002 (Å)
La _{0.66} Ca _{0.33} MnO ₃₋₈		3,873
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	0,938	3,861
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	0,894	3,859
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	0,893	3,860
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	0,881	3,856

Tabela IV.I.- Raio iônico e parâmetro de rede encontrado para cada amostra.

As fotomicrografias das análises metalográficas para as amostras $La_{0.67-x}A_xCa_{0.33}MnO_{3+\delta}$ (A = Er, Gd, Ho, La, Y) para x = 0.07, são mostradas nas figuras 4.7 - 4.16.



Fig. 4.7.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃₊₈ com tratamento térmico final de 24 h a 1400 °C. Aumento de 250x.



Fig. 4.8.- Fotomicrografía da amostra de La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃₊₆ com tratamento térmico final de 24 h a 1400 °C. Aumento de 500x.



Fig. 4.9.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₈ com tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de 250x.



Fig. 4.10.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.00}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₈ com tratamento térmico final de 36 h a 1400 °C. Aumento de 500x.



Fig. 4.11.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.69}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₈ com tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 250x.



Fig. 4.12.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.60}Gd_{0.0.7}Ca_{0.53}MnO₃₊₅ com tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 500x.



Fig. 4.13.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO₅₊₅ com tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 250x.



Fig. 4.14.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.80}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₆ com tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 500x.



Fig. 4.15.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₆ com tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 250x.



Fig. 4.16.- Fotomicrografia da amostra de La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₈ com tratamento térmico final de 128 h a 1400 °C. Aumento de 500x.

As fotomicrografias revelam para as amostras de Ho, Y e Gd (Figs. 4.11 - 4.16) a existência de duas fases. A primeira, que é a fase perovskite, tem cor amarelo escura, que se indica nas fotomicrografias como número 1, e a segunda fase corresponde à região mais clara, que se indica como número 2. Também observa-se nesta seqüência de fotomicrografias que as amostras apresentam regiões pequenas de cor preta que correspondem à porosidade, sendo que estas regiões decrescem quando o tempo de tratamento térmico aumenta.

Observamos pelo microscópio que as amostras são uniformes, isto é, que a formação de fases e a porosidade ou material que não reagiu encontram-se distribuídos uniformemente em toda a amostra. Também foi possível observar extensos canais por toda a amostra.

Nas amostras de La-Ca-Mn-O e La-Er-Ca-Mn-O (Figs. 4.7 - 4.10) observa-se uma região de uma única cor, o que indica a formação de uma única fase. No caso de La-Ca-Mn-O observa-se que tem mais regiões de cor preta que as outras amostras, indicando que esta amostra é altamente porosa, enquanto a amostra dopada com Er é comparativamente menos porosa.

Estes resultados indicam que a porosidade depende fortemente do tratamento térmico, como esperado.

Para que as outras fases sejam observadas por difração de raios-X, o tempo de exposição do difratômetro foi mudado para um tempo de exposição maior, mas não foi possível identificar claramente estes picos devido à presença de ruído.

A análise de microssonda eletrónica foi feita na amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$, a qual apresenta duas fases. O resultado desta análise na região 2, de menor tamanho, confirmou a presença de outra fase que essencialmente é óxido de manganês (MnO_2), que posteriormente foi confirmado no difractograma respectivo, comparando a posição dos de picos fracos correspondentes ao óxido de manganês obtidos das fichas JCPDF não se conseguiu identificar alguns picos. Observamos também que estes picos correspondentes ao MnO_2 encontram-se presentes nas amostras dopadas de Gd e Ho, e inclusive nas amostras pura e dopada com Er, mas em muito menor porcentagem que as outras amostras.

Os resultados discutidos acima, considerando os difratogramas, a análise metalográfica e a análise de microssonda eletrônica, indicam que a formação da fase desejada é muito maior que a outra fase, o que nos remete à conclusão que as medidas subsequentes refletem o comportamento da fase perovskite, como desejado.

4.2.2.- Propriedades magnéticas

As medições foram feitas em amostras na forma de paralelepípedo. A amostra foi colocada dentro de um criostato aberto na parte superior e na parte inferior, e que estava devidamente centrado entre as 4 bobinas, como se mostra na figura 3.3. O processo de resfriamento da amostra foi feito por um fluxo contínuo de gás nitrogênio que passava por uma serpentina de cobre a qual estava colocada dentro de um recipiente de nitrogênio liquido, com o fluxo de gás controlado manualmente.

A estabilização de temperatura foi feita manualmente com uma fonte de tensão e com o fluxo de gás.

A aquisição dos dados foi feita na região onde acontece a transição ferromagnéticaparamagnética, com o fim de encontrar a temperatura de Curie. A tomada de dados foi feita manualmente e só para temperaturas de subida. Os dados foram tomados a um passo de $\sim 2 K$ e a taxa de aquecimento foi $\sim 2 K/min$.

Para temperaturas de descida não foi possível tomar dados devido à instabilidade dos leitores de dados de temperatura e de magnetização, que neste caso era um amplificador Lock-in, o qual tomava as medições em milivolts.

O método utilizado para determinar a temperatura de Curie *Tc* de um material ferromagnético foi de medir sua magnetização sob campo aplicado como função de temperatura em um magnetômetro de amostra vibrante mencionado anteriormente.

O campo magnético aplicado para encontrar a curva de magnetização como função da temperatura foi de ~ 0.5 T.

As figuras 4.17 - 4.18 mostram as curvas de magnetização como função da temperatura.

72



Fig. 4.17.- Amostra de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$. Curva de magnetização como função de temperatura.



Fig. 4.18.- Amostra de $La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ Curva de magnetização como função de temperatura.



Fig. 4.19.- Amostra de $La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$. Curva de magnetização como função de temperatura.



Fig. 4.20.- Amostra de $La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ Curva de magnetização como função de temperatura.



Fig. 4.21.- Amostra de $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$ Curva de magnetização como função de temperatura.

A temperatura de Curie T_C foi encontrada tomando o mesmo critério que para materiais metálicos ferromagnéticos, isto é, derivando a curva de magnetização e tomando o valor mínimo, que vem a ser o ponto de inflexão da curva de magnetização. A temperatura de Curie para cada amostra mostra-se na tabela IV.II.

Tabela IV.II	Temperatura	de Curie	das	amostras	de	La-Ca-Mn-O	dopadas	com	Er,
Gd, Ho e Y.									

Amostra	$< T_{\rm C} > \pm 2 ({\rm K})$
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	261
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	107
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	182
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	125
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$	127

Para os compostos de La-Ca-Mn-O e La-Y-Ca-Mn-O a T_c está em boa concordância com a literatura.

A região onde acontece a transição ferromagnética para as amostras de La-A-Ca-Mn-O onde A = Er, Gd, $Ho \ e \ Y$ são mostradas na tabela IV.III, e foram tomadas sob o mesmo critério, isto é, onde a curva de magnetização começa a descer rapidamente.

Amostra	Região	
	FM-> PM (K)	
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	250 - 265	
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	90 - 140	
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	188 - 196	
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	116 - 134	
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	124 - 140	

Tabela IV.III.- Região de temperatura onde acontece transição ferromagnética-paramagnética.

Para os compostos de La-A-Ca-Mn-O onde A = Gd, Ho e Y, o intervalo de temperatura onde acontece a transição ferromagnética é ~20 K, mas para o composto dopado com Er a região é ~60 K, isto possivelmente é devido a que a amostra tem mais de uma fase magnética nessa região.

Os dados de magnetização foram tomados considerando uma média, devido a que o leitor de sinal de magnetização oscilava num intervalo de ~ 20 %, além disso, o amplificador Lock-in, quando se mudava de escala, apresentava um salto de ~ 20 %, mas o dado tomado foi correspondente ao da escala mais alta, onde a sensibilidade é maior. Os dados com escala mais baixa foram normalizados com a escala de maior sensibilidade e somente foi feita uma medição para cada ponto.

A tabela IV.IV mostra os dados de magnetização onde a curva começa a ser quase constante, ou seja, a região onde a temperatura é menor que T_c .

Amostra	T (K)	M(emu/g)
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	190	31
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	82	15
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	170	10
La _{0.60} Ho _{0.07} Ca _{0.33} MnO _{3+ δ}	102	44
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	118	58

Tabela IV.IV.- Valor da magnetização onde a curva começa a ser quase constante.

4.2.3.- Propriedades de transporte

As medições foram feitas em amostras em forma de paralelepípedo, e colocadas no porta-amostras, o qual foi introduzido em um criostato.

Os tipos de medições realizados foram:

- Resistividade como função da temperatura sem campo e com campo magnético aplicado, tanto para temperatura de subida como de descida.

- Resistividade como função do campo magnético aplicado para uma temperatura fixa, que em nosso caso foi a temperatura onde acontece a magnetorresistência máxima.

A aquisição de dados foi feita por computador a uma velocidade de $\sim 0.2 \text{ K/min}$ para temperaturas próximas à transição de fase metal-semicondutor; para temperaturas afastadas da transição de fase o passo de cada medida foi de 0.5 K até 1 K. No total foram tomadas para cada ponto 5 medições e a média foi o dado considerado.

Foi utilizada uma corrente constante no intervalo de 0.01 mA - 1 mA e para fazer a medição de cada ponto o nanovoltímetro foi zerado e a corrente foi ligada e, após terminada cada medida foi desligada a corrente.

Nas figuras 4.22a - 4.26a, onde são mostradas as curvas de resistividade como função de temperatura, sem e com campo aplicado, para os compostos La-A-Ca-Mn-O (A = Er, Gd, Ho, Y), as curvas apresentam um máximo de resistividade para uma certa temperatura

que depende da amostra. Abaixo desta temperatura a curva tem uma região onde o comportamento é metálico, isto é, $\Delta R/\Delta T$ é positivo, e acima desta temperatura tem uma região onde o comportamento é semicondutor, isto é, $\Delta R/\Delta T$ é negativo.



Fig. 4.22.- Amostra de La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3.4} a) Curva de resistividade como função de temperatura, b) Curva de magnetorresistência como função de temperatura, c) Curva de resistividade como função de campo aplicado a uma temperatura fixa.



Fig. 4.23.- Amostra de La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+δ}.a) Curva de resistividade como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado a uma temperatura fixa.



Fig. 4.24.- Amostra de La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.55}MnO₃₊₀.a) Curva de resistividade como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado a uma temperatura fixa.



Fig. 4.25.- Amostra de La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₈.a) Curva de resistividade como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado a uma temperatura fixa.



Fig. 4.26.- Amostra de La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO₃₊₈.a) Curva de resistividade como função de temperatura. b) Curva de magnetorresistência como função de temperatura. c) Curva de resistividade como função de campo aplicado a uma temperatura fixa.

Estas curvas foram obtidas para um intervalo de temperatura de 79 K até 300 K.

As temperaturas de transição, e a resistividade a esta temperatura para cada amostra são mostradas na tabela IV.V.

Amostra	Temp.	de	Comport.	ρ(temp.trans)
H = 0	transiç	ão(K)		(ohm.cm)
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~263	<	metálico	0.134
		>	semicondutor	
La _{0.60} Er _{0.07} Ca _{0.33} MnO ₃₋₈	~148	<	metálico	7.526
		>	semicondutor	
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~199	<	metálico	0.393
		>	semicondutor	
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~157	<	metálico	1.845
		>	semicondutor	
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~163	<	metálico	1.257
		>	semicondutor	

Tabela IV.V.- Comportamento das amostras La-Ca-Mn-O dopadas com A = Er, Gd, Ho e Y sem campo aplicado.

Quando um campo magnético de 1.34 T é aplicado sobre todas as amostras, o comportamento da curva de resistividade como função da temperatura é o mesmo, apresentando uma região metálica e outra semicondutora. A temperatura de transição desloca-se para temperaturas superiores, sob aplicação do campo.

Observamos das figuras 4.22a - 4.26a e 4.22b - 4.26b que a queda de resistividade, a máxima magnetorresistência e a transição magnética estão correlacionados. Este resultados estão em concordância com a literatura para estes tipos de materiais cerâmicos de estrutura perovskite.

A tabela IV.VI mostra estes resultados

Temp.d	le	Comport.	ρ(Tem.trans)	raio	
H = 1.34 T transição(K)			(ohm.cm)	iônico(Å	
)	
~275	<	metálico	0.105	1.016	
	>	semicondutor			
~166	<	metálico	2.950	0.881	
	>	semicondutor			
~211	<	metálico	0.242	0.938	
	>	semicondutor			
~172	<	metálico	0.802	0.894	
	>	semicondutor			
~177	<	metálico	0.642	0.893	
	>	semicondutor			
	Temp.d transiç: ~275 ~166 ~211 ~172 ~177	Temp.de transição(K) ~275 <	Temp.de transição(K)Comport.~275<	Temp.de transição(K)Comport. ρ (Tem.trans) (ohm.cm)~275<	

Tabela IV.VI.- Comportamento das amostras La-Ca-Mn-O dopadas com A = Er, Gd, $Ho \ e \ Y$ com campo aplicado.

A diminuição em resistividade é mais notável na região metálica para todas as amostras. Para as amostras de *La-Ca-Mn-O* e *La-Y-Ca-Mn-O*, o comportamento da curva e as temperaturas onde acontecem a transição metal-semicondutor estão em concordância com a literatura, mas os valores de resistividade diferem significativamente; isto pode ser devido à presença da outra fase, à diferença de porosidade e ao tamanho de grão, os quais influenciam nas propriedades de transporte.

As figuras 4.22b - 4.26b, mostram a magnetorresistência como função da temperatura, para todas as amostras. As curvas apresentam magnetorresistência em um intervalo de temperatura onde a *MR* é considerável.

Para as amostras de La-Ca-Mn-O, La-Gd-Ca-Mn-O e La-Er-Ca-Mn-O, as curvas de MR como função da temperatura apresentam um máximo, enquanto que para as amostras de La-Y-Ca-Mn-O e La-Ho-Ca-Mn-O apresentam uma região ampla onde a MR é considerável. Todas as curvas apresentam uma MR máxima para uma certa temperatura e esta encontra-se na região de comportamento metálico. A tabela IV.VII mostra a temperatura onde acontece a *MR* máxima e seu valor para cada amostra. Frisamos que em toda discussão a seguir estamos nos referindo à variação negativa da magnetorresistência.

Tabela IV.VII M	agnetorresistência	máxima das	amostras	La-Ca-Mn-O	dopadas com
A = Er, Gd, Ho e	Υ.				

Amostra	Temp.de	$MR_{h}(\%)$
	MR _{max} (K)	(sub)
$La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~261	33
$La_{0.60}Er_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~138	89
$La_{0.60}Gd_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~190	86
$La_{0.60}Ho_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~135	87
$La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_{3+\delta}$	~138	81

Para a amostra de La-Ca-Mn-O a curva de MR abaixo da temperatura de ~261 K (Fig. 4.22) cai bruscamente até atingir uma temperatura de ~250 K, em seguida a MR cai lentamente até ~220 K. Abaixo de 220 K a MR aumenta linearmente. Isto é devido a que a resistividade sem campo aplicado cai mais rapidamente que a resistividade sob campo (Fig. 4.22a). Isto é comprovado através de ajuste linear para ambas as curvas desde a temperatura de 90 K até 200 K, onde se comprovou que a taxa de subida sem campo (3.98 ohm.cm/K) é mais alta que com campo (3.68 ohm.cm/K).

Na figura 4.22c, para a amostra de *La-Ca-Mn-O*, observa-se na curva de resistividade como função de campo aplicado, para uma temperatura fixa onde acontece a *MR* máxima, que a resistividade cai rapidamente entre $0 \in -0.6 T$; acima deste campo a queda é mais lenta.

Na figura 4.24a, para a amostra de La-Gd-Ca-Mn-O, observa-se na curva de resistividade como função da temperatura que a queda é mais brusca na região metálica entre 180 K e 200 K, abaixo de 180 K a queda é muito lenta, e acima de 200 K a queda da resistividade é mais suave. As mesmas características acontecem quando um campo é aplicado. Esse comportamento é similar ao da amostra sem dopagem. Na curva de **MR**

como função da temperatura (Fig. 4.24b) a subida de MR é brusca abaixo de ~190 K até ~180 K, abaixo de ~180 K a MR é quase constante, acima de 190 K tem uma queda também brusca até ~210 K, acima desta temperatura a queda é aproximadamente linear e suave. A curva de resistividade para uma temperatura fixa de ~190 K correspondente à máxima MR mostra uma taxa de queda mais alta até ~0.8 T, e acima deste campo a queda é mais suave.

Na figura 4.23a, a curva de resistividade como função de temperatura para a amostra La-Er-Ca-Mn-O sem campo aplicado, mostra a maior resistividade do grupo das amostras estudadas, o que indica que a estrutura de spins desta amostra está altamente desordenada, já que as propriedades de transporte dependem do grau de desordem de spin. Além disso, esta curva apresenta histerese entre as temperaturas ~ 120 K e ~ 160 K e observamos que nesta região de temperatura, os valores da resistividade, quando a temperatura desce, são maiores que os valores da resistividade quando a temperatura aumenta. Uma explicação possível poderia ser que quando a temperatura desce, isto faz com que os domínios presentes na amostra tendem a se alinhar. Então esta interação dos domínios causaria uma magnetização remanente, conduzindo a uma diminuição na resistividade, já que, como foi explicado anteriormente, o espalhamento dos portadores depende do ordenamento dos spins da rede. Isto nos remete à conclusão de que nesse intervalo de temperatura onde acontece a histerese deve estar presente algum tipo de ordenamento magnético.

Podemos observar que os sistemas La-Ca-Mn-O e La-Gd-Ca-Mn-O sem campo aplicado e também todos os sistemas com campo aplicado apresentam uma muita pequena histerese. Esta histerese podemos considerar-la dentro dos erros experimentais que são: falta de estabilização na temperatura, instabilidade da corrente, erros na medição da área transversal e na distância entre os contatos. O erro total a considerar é de aproximadamente 5%.

A curva de *MR* para a amostra *La-Er-Ca-Mn-O* (Fig. 4.23 b) tem as mesmas características qualitativas da amostra de *La-Gd-Ca-Mn-O* (Fig. 4.24 b) e a região onde é mais considerável a *MR* está entre as temperaturas de ~110 K e ~180 K.

A variação de resistividade como função do campo é mais notável no intervalo de θ - ~ 0.7 T (Fig. 4.23c).

Na figura 4.26a, para a amostra *La-Y-Ca-Mn-O*, a curva de resistividade como função da temperatura tem as mesmas características que a curva para amostra de *La-Er-Ca-Mn-O* (Fig. 26a), sendo que a diferença reside nos valores de resistividade e a temperatura onde começa a ser considerável a *MR*, que no caso de *La-Er-Ca-Mn-O* é ~130 K e no de *La-Y-Ca-Mn-O* é ~140 K. Além disso, a curva de histerese é mais aberta no caso de Y.

A curva de MR como função de temperatura não tem um máximo definido, mas apresenta uma região de temperatura entre ~130 K e ~170 K, onde a MR é considerável. Nesta região observa-se a justaposição de dois máximos, que pode ser devido à presença de outra fase, já que, como observamos na curva de magnetização como função de temperatura, a região onde acontece a transição ferromagnética-paramagnética é relativamente ampla. A presência destes dois máximos também pode ser devido à existência de ordenamentos dos momentos magnéticos mais complexos que ferromagnetismo simples.

Na figura 4.20a, para a amostra de *La-Ho-Ca-Mn-O*, a curva de resistividade como função da temperatura tem as mesmas características qualitativas que a curva para a amostra de *La-Er-Ca-Mn-O* (Fig. 4.23a), sendo que a diferença encontra-se principalmente nos valores de resistividade e na curva de histerese, que é mais aberta.

A curva de *MR* como função da temperatura para a amostra *La-Ho-Ca-Mn-O* (Fig. 4.24b), também tem as mesmas características qualitativas que para a amostra de *La-Y-Ca-Mn-O* (Fig. 4.25b), e a região onde é considerável a *MR* está no intervalo de ~120 K - ~180 K.

Na figura 4.25a, para a amostra de *La-Ho-Ca-Mn-O*, na curva de resistividade como função do campo, observa-se que a queda na resistividade é mais notável no intervalo de θ - ~ 0.6 T.

Dos resultados obtidos de magnetização observamos que o deslocamento da temperatura de transição depende fortemente do raio iônico dos elementos dopantes, isto é, a temperatura de Curie desloca-se para temperaturas inferiores quando o raio iônico

88

diminui. Também observa-se que a tendência da magnetorresistência máxima é aumentar quando o raio iônico diminui. Estes resultados podem ser vistos na tabela IV.VIII.

Tabela IV.VIII.- Magnetorresistência e temperatura de Curie das amostras de La-Ca-Mn-O dopadas com elementos A = Er, Gd, Ho eY.

Elemento: A	Raio iônico (Å)	Т _с (К)	MR _{Max} (sub) (%)
La ⁺³	1,390	261	33
Gd ⁺³	0,938	190	86
Ho ⁺³	0,894	123	87
Y ⁺³	0,893	127	85
Er ⁺³	0,881	107	89

5.- CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

5.1.- CONCLUSÕES

As análises de raios X e metalografia óptica mostram que a formação da fase desejada é majoritária, o que nos remete à conclusão que as medidas feitas de magnetorresistência e magnetização refletem o comportamento da fase perovskite.

Dos resultados obtidos, concluímos que as amostras dopadas com elementos de terras raras apresentam grande magnetorresistência em comparação à amostra sem dopagem.

Observamos da tabela IV.VIII que para as amostras dopadas com terras raras, a magnetorresistência aumenta e a temperatura de transição magnética diminui, à medida que o raio iônico da terra rara diminui, o que nos remete à conclusão que a magnetorresistência e a temperatura de transição dependem fortemente do raio iônico.

Também observamos da tabela IV.VIII que a magnetorresistência das amostras dopadas com terras raras são apenas maiores, independente do raio iônico, que a da amostra dopada com ítrio, e isto nos conduz a concluir que a magnetorresistência depende em menor grau do tipo de elemento.

A histerese observada em algumas amostras indica que um ordenamento deve estar presente no intervalo de temperatura onde acontece a histerese. Uma possível explicação pode ser que quando a temperatura desce, isto faz com que os domínios presentes na amostra, tendem se alinhar. Então a interação dos domínios causaria uma magnetização remanente conduzindo a diminuição da resistividade.

A propriedade de grande magnetorresistência e sua natureza isotrópica pode ser aproveitada para várias aplicações tecnológicas.

90

5.2.- TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros pretendemos fazer um alvo de boa qualidade, isto é, uniforme, de única fase, e com pouca porosidade (densa), que posteriormente poderá ser utilizado na deposição de filmes finos, onde encontra-se as aplicações tecnológicas de maior interesse.

Também pretendemos fazer monocristais deste compostos *La-Ca-Mn-O* para estudar melhor suas propriedades magnéticas e de transporte.
ABSTRACT

Magnetoresistivite ceramics compounds are materials which have as principal property very large negative isotropic magnetoresistance.

From the discovery of this materials by G. H. Jonker e J. H. Van Santen (1950), many models have been developed to elucidate the relation between the electric and magnetic properties. From the various elaborated models to explain this effect, the **double exchange** model proposed by C. Zener (1951-1952), which explains the interactions that take place below the magnetic transition temperature, is the one? that most authors accept today. To explain the interplay above the magnetic transition temperature, all the authors are in accordance that the conduction process is through polarons. Some theoretical studies have been developed to explain this property of the magnetoresistance and from them the model of Kubo e Ohata is distinguished, and recently Y. Tokura et. al. have used the infinite dimensional Kondo model, with good agreement in the case of the *La-Ca-Mn-O* system.

The purpose of this work is to study the behavior of the magnetoresistance of the La-Ca-Mn-O system, when it is doped with rare earth elements.

The choice of the $La_{0.66}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$ compound was due to the fact large magnetoresistance near room temperature is described in the literature. and when doped with small amounts of *Y*, this system, presents magnetoresistance changes of up to two orders of magnitude. Some authors have found that the magnetoresistance depends on lattice parameters and structural deformation. Then, to see either if the type of doping element or its ionic radius influence more on the magnetoresistance properties, we chose the rare earth elements in such manner that one rare earth element have the ionic radius of the *Y* element and the other rare earth elements are of smaller and larger ionic radius than *Y* element,

Were characterized the structural, magnetic and electric properties of the obtained samples.

The metallografic analysis show uniformity, but very high porosity, and moreover, some samples show two phases. The X-ray diffraction study shows the formation of the desired phase. The resistivity measurements without and with applied field, show that the samples have large magnetoresistance. It was observed also that the magnetoresistance increases when the sample is doped with elements of lower ionic radius. This suggests that the temperature of magnetic transition, as well as the large magnetoresistance, depend strongly on lattice parameter.

The interest in the technological applications of these compounds is found in the possibility of the manufacture of device sensors in thin film form, and to obtain these films it is indispensable that the target to be used for deposition has to be of good quality, that is, uniform, dense and of single phase.

BIBLIOGRAFIA

- 1. R. Von Helmolt, J. Wecker, K. Samwer, L. Haupt, K. Bärner, J. Appl. Phys. 76, 6925 (1994).
- 2. R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzaptel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71, 2331 (1993).
- 3. Cho, M. Gomi, and M. Abe, Jpn. J. Appl. Phy 29, 1686 (1990).
- S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, and H. M. O'Bryan, L. H. Chen, R. Ramesh,
 D. Schurig, Appl. Phys. Lett. 67, 557 (1995).
- 5. E. E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers, and K. S. O. Bader, Appl. Phys. Lett. 68, 1669 (1993).
- 6. L. H. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, Appl. Phys. Lett. 64, 1039 (1994).
- 7. C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951), 82, 403 (1951).
- 8. N.F. Mott and E.A. Davies, Electronic Processes in Noncrystalline Materials (Clarendon, Oxford 1979).
- 9. H. Jonker e J. H. Van Santen, Physica 16, 337 (1950).
- 10. H. Jonker, Physica, 707 (1956).
- 11. R. D. Shannon, Acta Crystallogragraphica A32, 751 (1976).
- 12. B.D. Cullity, Introduction To Magnetic Materials 284 (1972).
- 13. S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, R. Ramesh., J. Appl. Phy. 76, 6929 (1994).
- 14. Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai, and Yuzoo Kozono, Appl. Phys. Lett. 63, 1990 (1993).
- 15. P.W. Anderson e H. Hasegawa, Phy. Rev. 100, 675 (1955).
- 16. Guo-Qiang Gong, Chadwick Canedy, and Gang Xiao, Jonathan Z. Sun, Arunava Gupta, and William J. Gallagher, Appl. Phys. Lett. 67, 1738 (1995).
- 17. E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. 100, 545 (1955).

- 18. P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong, Phys. Rev. Letter 75, 3336 (1996).
- 19. S.Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L.H. Chen, Science 264, 413 (1994).
- 20. K. N. Clausen, W. Hayes, D. A. Keen, R. M. Kusters, R. L. McGreevy and J. Singleton, J. Phys. Condens. Matter. 1, 2721 (1989).
- 21. R.M. Kusters, J. Singleton, V.A. Keen, R. McGregy, and W. Hayes, Physica B 155, 362 (1989).
- Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. 63, 3931 (1994); N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn 63, 3214 (1994).
- 23. K. Kubo and N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. 33, 21 (1972); C. W. Searle and S. T. Wang, Can. J. Phys. 48, 2023 (1970); A. J. Millis et al. (a ser publicado).
- 24. J. Tanaka and T. Mitsuhashi, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 24 (1984).
- 25. S. Jin, H.M. O'Bryan, T.H. Tiefel, M. McCormack, and W.W. Rhodes, Appl. Phys. Lett. 66, 382(1995).
- 26. M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, and J. Garcia, Phy. Rev. Lett. 75, 3541 (1995).
- 27. R. Von Helmolt, Wecker, T.Lorenz, and K. Samwer, Appl. Phys. Lett. 67, 2093 (1995).
- 28. Ramirez Plaza Edison, Tese de Mestrado, IFGW, 50 (1994).
- 29. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 350 (1978).