"Estudos de Absorção de Microonda em Supercondutores de Alta Tc e em Compostos com Magnetoresistência Gigante"

Este exemplar comesponde a versa. final de Alse de Martado defindid. pels Sr Rascoal Jose Gylio Rafeners Caparada pela Samea graminedora 12/12/86 J

## Aluno:Pascoal José Giglio Pagliuso Orientador : Carlos Rettori

Campinas - 02/96



#### PARECER DE APROVAÇÃO

# DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE

## PASCOAL JOSÉ GIGLIO PAGLIUSO

DATA: 14 / 02 / 96

#### BANCA EXAMINADORA:

Jabe

- Prof. Dr. Gaston Eduardo Barberis (Orientador)

- Prof. Dr. Mario Norberto Baibich

- Prof. Dr. Sergio Moehlecke

### Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos Professores Dr. Carlos Rettori e Dr. Gaston Barberis pela orientação deste trabalho. Agradecer a paciência e os ensinamentos que me foram dados por eles durante todo este período.

Agradeço também aos Professores Dr. Yacov Kopelevich e Dr. Sérgio Moehlecke pelas discussões, pelos ensinamentos e pela santa paciência.

Agradeço aos alunos Jurandir e Suzimara pela ajuda no desenvolvimento dos programas de aquisição de dados.

Agradeço a toda minha família pelo apoio, e em especial a minha noiva Priscilla, pelo apoio e pela paciência.

E Agradeço a Deus que sempre sinto ao meu lado.

## Índice

#### Páginas

### 1) Introdução

1a) Microonda e supercondutividade de alta-Tc	11
1b) Compostos de La <sub>1-x</sub> $M_xMnO_3$ ( M = Ca, Sr, Ba) e	
magnetoresistência gigante	13

### 2) Fundamentação Teórica

2a)	Dinâmica de vórtices e dissipação em cavidades	15
2b)	Compostos de $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	36
2c)	Magnetismo em compostos de La <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>	39

### 3) Montagem Experimental.

3a) Adaptação do espectrômetro	de E.P.R 52
3b) Descrição dos experimentos	

#### 4) Resultados Experimentais

4a)Estimativa do valor absoluto de R <sub>S</sub> (resistência 4b)Gráficos e Análises	de superfície)63 64
5) Conclusões e Perspectivas Futuras	88
6) Referências	89
7)Abstract	

#### Lista de Figuras

Fig-2a.1 - Diagrama de fase para um supercondutor tipo-II, pág. 15

**Fig-2a.2** - Variação de  $\Psi$ (linha negra) e B (linha vermelha) com a posição para  $\kappa >> 1$ , pág. 19

Fig-2a.3 - Esboço da variação de  $\Psi$  e B no interior de um vórtice, pág. 21

Fig-2a.4 - Representação do tipo de interação entre dois vórtices, pág. 23

Fig. 2a.5 - Foto de uma decoração magnética realizada em uma amostra de 2H-Ne<sub>2</sub>Se, mostrando a estrutura da rede de vórtices para T = 7.4 K, H = 35 gauss e I = 115 mA[14], pág. 25

Fig. 2a.6 - Determinação da densidade de defeitos da rede de vórtices da decoração acima, pelo método da triangulação de Landé. As regiões rachuradas constituem um defeito[14], pág. 25

Fig-2a.7 - Esquema de uma medição elétrica para detectar o deslocamento das linhas de vórtices, pág. 27

Fig. 2a.8 - Esboço dos vórtices em um estado "espaguetti", pág. 31

**Fig.2a.9** - a)  $R_s(H) - R_s(H = 0)$  versus H para T = 81.2 K e b)  $[R_s(H) - R_s(H = 0)]^2$  versus H para diferents temperaturas. As linhas sólidas representam cálculos teóricos. Note para o caso b) a passagem de comportamento  $\sqrt{H}$  a baixos campos para o comportamento  $\sqrt{H}$  a altos campo[3], pág. 34

Fig-2b.1 - Ilustração da estrutura do composto Bi:2212 mostrando a característica lamelar dos supercondutores de alta- $T_c$ , pág. 37

**Fig-2b.2** - A energia de ativação reduzida medida em Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> [4](em vermelho) e densidade de corrente crítica intercamadas obtida em monocristal de Bi:2212, pág. 38

**Fig-2c.1** - Resistividade versus campo magnético à temperatura de 190 K para um filme de La-Ca-Mn-O[7], pág. 39

Fig. 2c.2 - Ordenamento magnético tipo-A do composto LaMnO<sub>3</sub>, pág. 40

Fig. 2c.3 - Representação de um modelo simplificado de dupla- troca, pág. 41

**Fig.2c.4** - Dependência com a temperatura da resistividade para o composto  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_z$  (2.80 < z <2.99). As linhas verticais indicam os picos de resistividade, pág. 44

**Fig.2c.5** - Dependência com a temperatura da magnetização para La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>z</sub> (2.80 < z <2.99) para um campo aplicado de 5000 gauss. A temperatura de ordenamento magnético definida como a máxima na derivada dM/dT, são indicadas com uma linha vertical sobre as curvas de magnetização[8], pág. 44

**Fig. 2c.6** - Dependência com temperatura da resistividade(círculo sólido) e da razão de magnetoresistência (MR) (círculo vazio) para a)  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_{2.99}$  e b)  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_{2.90}$ . A razão MR é definida como [R (0) - R (H = 5T)]/R(0), pág. 45

**Fig.2c.7** - Precessão do vetor de magnetização M em um campo magnético magnético fixo  $H_0$  e um campo oscilante h, pág. 49

**Fig.3a.1** - Esquema em blocos do Espectrômetro de R.P.E, mostrando o ponto do circuito onde se retirou a tensão dc.pág. 54

**Fig.3a.2** - Esboço do modo da cavidade mostrado no osciloscópio, onde  $v_0$  é a frequência de ressonância,  $\Delta v$  que a diferença entre os valores de frequência acima e abaixo da frequência de ressonância para os quais o valor de relativo a absorção vale o valor médio entre a máxima e a mínima (em ressonância) absorção e o sinal de é nosso parâmetro de medida, pág. 56

**Fig.3a.3** - Esquema do sistema de controle de temperatura de fluxo de hélio que permite variar a temperatura de 7.4 a 300 K , pág. 60

**Fig.3a.4** - Esquema simplificado do criostato com hélio líquido usado para medidas no intervalo de temperatura de 1.7 a 4.2 K, pág. 62

#### Lista de Gráficos

**Gráfico1** - Comparação entre a curva de resistividade versus temperatura tomada com o método convencinal de quatro pontos e a curva de Resistência de Superfície medida utilizando a nossa técnica de absorção de microonda, **pag-64** 

Gráfico2 - Absorção de microonda versus temperatura para diferentes campos aplicados, pag-65

Gráfico3 - Absorção de microonda em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas, para o composto cerâmico de bi:2223, pag-66

Grafico4 - Comparação entre o comportamento da absorção de microonda para o composto Bi:2223 cerâmico e em pó. A grande absorção de microonda a baixo campo para o composto cerâmico, mostra um efeito de inter-grãos, pag-67

**Gráfico5** - Absorção de microonda em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas. No destaque, a ampliação para baixas temperaturas, mostrado a região de pendente negativa, **pag-68** 

**Gráfico6** - Diferença entre o valor de  $R_s$  para um campo aplicado de 1.4T, e sem campo aplicado, para diferentes temperaturas, **pag-69** 

**Gráfico7** - Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=30 K. A linhas em cores são ajustes de curva para o comportamento linear, e o cruzamento entre elas define campo de "crossover" H<sup>\*</sup>(T), **pág-69** 

**Gráfico8** - Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=35 K, pag-70

**Gráfico9** -  $[R_s (H) - R_s(H=0)]$  em função do campo magnético para T= 40 K. AS linas coloridas representam os ajustes de curva para o comportamento  $\sqrt{H}$ , pag-71

**Gráfico10** - Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=50 K, pag-71

**Gráfico11** - Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=55 K, pag-72

**Gráfico12** - Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=60 K, **pag-73** 

**Gráfico13** - Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=70 K. No destaque a região para baixo campo onde é possível observar a mudança de comportamento em H (T), **pag-73** 

**Gráfico14** - Dependência de  $[R_S(H) - R_S(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=80 K. No destaque a região para baixo campo onde é possível observar a mudança de comportamento em H (T),**pag-74** 

**Gráfico15** - Plano HxT mostrando a curva de irreversibilidade[6], os pontos H\*(T) e os campos de desacoplamento H<sub>D</sub>, obtidos em medidas de relaxão magnética. A linha sólida representa a predição do comportamento H<sub>D</sub>  $\propto e^{-T}$  dado em [31]., **pág-75** 

**Gráfico16** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.2 T, **pag-77** 

**Gráfico17** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.2, **pag-78**.

**Gráfico18** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.4 T, **pag-78** 

**Gráfico19** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.0 T, pag-79

**Gráfico20** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.4 T., pag-79

**Gráfico21** - Dependência com a temperatura das curvas de magnetização dos compostos  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  submetidos a diferentes tratamentos térmicos. A temperatura de ordenamento ferromagnético  $T_C$  é definida como o máximo na derivada dm/dt, **pag-80** 

**Gráfica22** - Dependência com a temperatura das curvas de magnetização dos compostos LaMnO<sub>3</sub> submetidos a diferentes tratamentos térmicos. A temperatura de ordenamento ferromagnético T<sub>C</sub> é definida como o máximo na derivada dm/dt, **pag-80** 

Gráfico23 - Dependência com a temperatura da magnetização do composto La\_{0.50}Ca\_{0.50}MnO\_{3,}\,pag-81

**Gráfico24** - Absorção de microonda em função da temperatura para vários diferentes campos aplicados, mostrando grande efeito do campo no nível de absorção para 100 < T < 150 K, **pag-82** 

**Gráfico25** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.0 T, **pag-83** 

**Gráfico26** - Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.0 T, **pag-84** 

**Gráfico27** - Razão entre o nível de absorção de microonda com e sem campo magnético aplicado à temperatura de 110 K. O aumento da absorção entre 0 e 4000 gauss indica a presença da linha de ressonância do Mn.-**pag-85** 

**Gráfico28** - Absorção de Microonda versus Campo Magnético aplicado para diferentes temperaturas, mostrando o comportamento da linha de ressonância ferromagnética do Mn com a temperatura, **pag-85** 

**Gráfico29** - Absorção de Microonda em função do campo magnético para diferentes temperaturas. A variação da linha de base da ressonância mostra o comportamento de  $R_s$  (T), **pag-86** 

#### Resumo

Experimentos de absorção de microonda são muito utilizados em compostos onde o estudo da impedância de superfície  $Z_S$  pode revelar propriedades físicas importantes do material, na frequência de microonda.

Nos compostos supercondutores em especial, a resposta dos vórtices ao campo magnético da microonda pode gerar efeitos dissipativos que são estudados através da variação da resistência da superfície ( $R_s$ ) da amostra, e que podem revelar informações sobre as possíveis dinâmicas dos vórtices e de sua interação como meio supercondutor (viscosidade).

No presente trabalho, realizamos uma adaptação do nosso espectrômetro de E.P.R. para viabilizar o estudo do comportamento de R<sub>s</sub> sem prejudicar a utilização convencional do espectrômetro. Utilizamos como parâmetro de medidas a tensão **dc** proveniente do cristal detector que é inversamente proporcional ao fator de qualidade da cavidade (Q), sendo portanto diretamente proporcional a resistência de superfície (R<sub>s</sub>). Realizamos então medidas do nosso sinal **dc** relativo à absorção para os compostos de Bi<sub>2</sub> Sr<sub>2</sub> Ca<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> em pó e cerâmico e em cerâmicas de La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, que recentemente vem sendo muito estudado por apresentarem efeitos de magnetoresistência negativa gigante próximo a um ordenamento ferromagnético e uma transição isolante-metal.

Nos estudos do comportamento do nível de absorção em função do campo magnético aplicado no composto  $Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3O_{10}$  em pó observamos diferentes comportamentos que refletem mudança na dinâmica da rede de vórtices. Para T< 30 K encontramos um comportamento anômalo para o nível de absorção, que diminue de valor com o aumento no campo magnético aplicado. Isto significa uma diminuição da resistência de superfície com o campo, ou seja, em efeito de magnetoresistência negativa.

Coffey-Clem. estudando a respostas dos vórtices ao campo magnético alternado, desenvolveram um modelo que prevê para experimentos a frequência de microonda e temparatura fixa, um comportamento de  $\sqrt{H}$  da resistência de superfície em função do campo magnético aplicado.

Para T > 30 K nós mostramos que temos dois comportamentos  $\sqrt{H}$  com coeficientes diferentes para H< H\*(T) e H> H\*(T). O campo de crossover H\*(T) foi identificado como o campo de desacoplamento dos vórtices, ou seja, um ponto de transição de um regime de dissipação 3D para 2D.

Baseado neste resultado sugerimos algumas possíveis interpretações para o comportamento anômalo encontrado abaixo de 30 K.

Para os compostos de magnetoresistência negativa gigante  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  realizamos medidas de absorção de microonda em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados e em função do campo para diversas temperaturas. Para alguns destes compostos foi possível observar através do comportamento de R<sub>s</sub> uma transição isolante-metal próximo à temperatura de ordenamento ferromagnético. Porém nestas medidas não foi possível observar o efeito de magnetoresistência negativa devido à presença de grande absorção de microonda em forma ressonante, proveniente da linha de ressonância ferromagnética atribuída ao sistema Mn<sup>+3</sup>-O-Mn<sup>+4</sup> acoplado via interação de dupla-troca.

## 1) INTRODUÇÃO

O objetivo e a principal motivação deste trabalho foi a adaptação de um espectrômetro de E.P.R, a fim de viabilizar sua utilização em estudos de absorção de microonda em forma não ressonante, ou seja, pura e simplesmente devido à variação de impedância de superfície ( $Z_S$ ) da amostra, sem prejudicar seu aproveitamento convencional.

Como veremos no capítulo 3, a detecção convencional do sinal relativo à absorção em um espectrômetro de E.P.R., depende de um campo magnético de modulação que gera uma sinal detectado em fase que na verdade é a derivada da absorção. Para se estudar a absorção direta da simples interação microonda-amostra, sem campo de modulação, foi necessário buscar uma maneira alternativa de detectar o sinal relativo a absorção.

Além do trabalho de instrumentação, nós aplicamos esta técnica como exemplo de medida de impendância de superfície em dois sistemas altamente estudados pela sua interessante aplicação tecnológica: os supercondutores de alta  $T_C$  ( em particular nós estudamos o composto  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ), e compostos com magnetoresistência negativa gigante, em nosso caso específico, os materiais de  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ .

Apresentaremos agora, em linhas gerais, qual o interesse em um estudo de absorção de microonda nestes materais.

#### 1a) Microonda e Supercondutividade de Alta T<sub>C</sub>

Desde a sua descoberta, os supercondutores de alta- $T_C$  têm sido o centro de intensivos estudos em busca de esclarecimentos para se entender e descrever a natureza e as propriedades físicas do estado supercondutor destes materiais, podendo com isto viabilizar seu aproveitamento para aplicação tecnológica.

Como se sabe, os supercondutores de alta- $T_c$  são supercondutores Tipo-II, ou seja, para um campo magnético aplicado superior ao campo crítico inferior  $H_{C1}(T)$  ocorre a penetração de campo em forma de tubos de fluxos magnéticos quantizados que recebem a denominação de vórtices. Ao se circular uma corrente suficientemente grande em um supercondutor tipo-II, as linhas de vórtices se movem devido a uma interação tipo Lorentz com a corrente perpendicular. Contrário ao movimento dos vórtices surge uma força de fricção dada por uma viscosidade ( $\eta$ ) que em geral depende da taxa de relaxação  $1/\tau$  das quase-partículas (excitações dos pares de Cooper) localizadas no interior do núcleo ("core") do vórtice[1]. Esta viscosidade gera

portanto efeitos dissipativos que podem ser aferidos através de medidas macroscópicas como tensão induzida ou fenômenos de absorção.

Para o caso dos supercondutores de alta- $T_c$  mesmo pequenas correntes são suficientes para "libertar"os vórtices dos centros de "pinning"(mais detalhes nos capítulos teóricos) e movê-los em resposta a corrente, causando portanto dissipação, inviabilizando sua aplicação tecnológica. Portanto se faz estritamente necessário a investigação da dinâmica dos vórtices destes materias e sua interação com o meio supercondutor via viscosidade ( $\eta$  (T)), pois investigando suas diferentes dinâmicas e o comportamento dissipativo relativo à estas dinâmicas poderemos de alguma maneira buscar soluções para permitir a utilização técnológica destes materias.

Neste papel as medidas em altas frequências são muito importantes, pois possibilitam, por exemplo, uma resposta dos vórtices formados no material, em forma de pequenas oscilações (da ordem de angstrons), podendo neste caso exibir efeitos dissipativos mesmo enquanto aprisionados ("*pinning*") [2], ao contrário de medidas de ou de baixa frequência que estão mais relacionados com um movimemto macroscópico dos vórtices

Em particular as medidas de absorção de microonda na prática se fazem através do estudo de uma impedância de superfície  $Z_s$ , a qual está relacionada

com um comprimento de penetração complexo  $\lambda_{v}$  ( $\omega$ ,B,T), que depende da

frequência  $\omega$ , do campo magnético B, e da temperatura T. O campo oscilante da microonda induz correntes alternadas que movimentam os vórtices próximos à superfície. O movimento dos vórtices induzem supercorrentes alternadas que agem sobre outros vórtices em regiões mais interiores da amostra. Esta resposta dos vórtices gera efetivamente uma redistribuição de correntes induzidas que caracterizam o comprimento de penetração

complexo  $\mathcal{X}_{\mathcal{V}}$  ( $\omega$ ,B,T). Este comprimento de penetração está relacinonado como as grandezas mensuráveis  $X_s$  e  $R_s$   $X_s$  é a chamada reatância de superfície e está relacionada com fenômenos dispersivos, sendo medida através do deslocamento da frequência de ressonância da cavidade onde se encontra amostra. Já  $R_s$  definida como resistência de superfície, está relacionada com fenômenos de absorção, e pode ser medida através da variação do fator de qualidade (Q) da cavidade ressonante. As medidas de  $Z_s$  são bastante interessantes, pois reportam o comportamento do estado supercondutor a frequências altas, avaliando a potencialidade destes materiais para aplicações a frequências de Ghz. Além disso, estudos da variação da impedância de superfície  $Z_s$ , no estado misto sob influência de um campo magnético externo podem levar a conclusões importantes sobre a dinâmica dos

vórtices nestes materiais, reportando o comportamendo da viscosidade  $\eta(T)$  proveniente da interação do vórtice em movimento com o meio supercondutor. Sob esta ótica, diversos trabalhos foram realizados nos últimos anos, trazendo resultados importantes sobre a dinâmica dos vórtices e efeitos dissipativos em supercondutores de alta- $T_{\rm C}$ , na frequência de microonda.

Parâmetros importantes para a caracterização destes materias, como comprimento de penetração de London ( $\lambda$ ) e comprimento de coerência ( $\xi$ ), podem ser obtidos também através de medidas com microonda [3], bem como a determinação da linha de irreversibilidade, através de medidas do campo de "crossover" na dinâmica dos vórtices ("flux pinning" para "flux flow") [4], para diferentes temperaturas.

Tendo em vista este panorama de estudos usando a técnica de absorção de microonda, o objetivo deste trabalho foi, adaptar um espectrômetro de E.P.R. para viabilizar a aplicação desta técnica em nosso laboratório, e estudar entre outros compostos, o material  $Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_{10}$  que apresenta interessantes propriedades no que diz respeito a dinâmica de vórtices.[5,6].

## 1b) Compostos de La<sub>1-x</sub> $M_xMnO_3$ ( M = Ca, Sr, Ba) e Magnetoresistência Gigante

Existe um renovado interesse nos compostos tipo peroskita de La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba), devido ao fato destes compostos, com uma certa concentração de dopantes, apresentarem um efeito de magnetoresistência gigante próxima a temperatura de ordenamento ferromagnético dos spins do Mn. Experimentos realizados com filmes finos do composto La<sub>0.67</sub> Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> [7] registraram um efeito de magnetoresistência ( $\Delta R/R_H$ ) de até 3.300% próximo à temperatura de 120 K.

As propriedades magnéticas e eletrônicas destes materiais têm sido tradicionalmente estudadas usando como ferramenta o mecanismo de "double exchange", o qual considera o acoplamento magnético entre os íons Mn<sup>+3</sup> e Mn<sup>+4</sup>. Desta fora, a quantidade de pares de Mn<sup>+3</sup> e Mn<sup>+4</sup> é uma variável fundamental nas propriedades destes materias. Portanto, um controle na estequeometria de oxigênio dos compostos causa alterações destas

propriedades , como deslocamento da temperatura de ordenamento de Curie  $(\theta_c)$  e alterações de intensidade do efeito de magnetoresistência.[8].

Recentemente, têm aparecido trabalhos que adicionam outros mecanismos importantes para os entendimentos das propriedades magnéticas e eletrônicas destes materiais, como por exemplo efeitos de variação do parâmetro de rede[9], transições estruturais [10] e mecanismos de acoplamento elétron-fonon tipo Jahn-Teller[11].

Tendo em vista este efervescente interesse nestes materiais, utilizamos neste trabalho a técnica de absorção de microondas por nós desenvolvida para estudar como é o comportamento do fenômeno de magnetoresistência na faixa da microonda. Variações da resistência de superfície ( $R_s$ ) em função do campo foram medidas através da variação do fator de qualidade (Q) da cavidade ressonante.

Nestes compostos também foram realizadas medidas de magnetização em função do campo e em função da temperatura.

#### 2) Fundamentação Teórica

#### 2a) Dinâmica de Vórtices e Dissipação em Cavidades.

Como já dissemos anteriormente, a compreensão dos mecanismos de dissipação via viscosidade, é uma parte muito interessante dos estudos em supercondutividade, pois devido aos supercondutores de alta  $T_C$  apresentarem baixa corrente crítica (J<sub>C</sub>), ou seja, pequenas correntes são suficientes para acarretar efeitos dissipativos, este tipo de estudo se faz muito importante no intuito de conseguir viabilizar a aplicação tecnológica destes materiais.

Passamos agora a uma descrição da natureza do estado misto dos supercondutores tipo-II, estado este no qual ocorre a penetração dos vórtices com a aplicação de um campo suficientemente grande.

Um diagrama de fase de um supercondutor tipo-II pode ser representado (fig. 2a.1) por duas curvas que definem os campos críticos  $H_{C1}$  (T)e  $H_{C2}$  (T).

A curva  $H_{C1}$  (T) separa o estado Meissner, ou seja, estado de completa expulsão do campo magnético, do estado misto, onde o campo magnético externo penetra de forma ordenada. A curva  $H_{C2}$  (T) separa o estado misto do estado normal.



Fig-2a.1-Diagrama fase para um supercondutor tipo-II.

A transição em  $H_{C2}$  (T) é uma transição de segunda ordem , podendo portanto ser estudada pela teoria de Landau para transições de segunda ordem. Para entendermos um pouco a natureza desta transição e de que forma ocorre a penetração de campo no estado misto, vamos nos ater um momento no desenvolvimento da teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau[12].

Em 1937 Landau propôs uma teoria geral para transições de fase de segunda ordem, baseada em três suposições fundamentais:

a) Existe um parâmetro de ordem  $\Psi$  que se anula na transição;

b) A energia livre do sistema pode ser escrita como uma expansão em série de potências de  $\Psi$ .

c) Os coeficientes da expansão são funções regulares da temperatura.

Então, segundo Landau, a energia livre por unidade de volume pode ser escrita como:

$$f = f_{\rm N} + \alpha ({\rm T}) |\Psi|^2 + \frac{\beta({\rm T})}{2} |\Psi|^4 + \dots$$
 [2a.1]

onde a energia  $f_N$  é a energia do estado normal e os coeficientes  $\alpha(T) \in \beta(T)$  são dados abaixos:

$$\alpha$$
 (T) = (T - Tc)  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$  [2a.2]

$$\beta$$
 (T)  $\cong \beta$  (T<sub>0</sub>) [2a.3]

A expressão [2a.1] é limitada para o caso onde o parâmetro de ordem  $\Psi$  é constante em toda amostra. Para incluir uma variação espacial de  $\Psi$  pode-se acrescentar um termo proporcional a  $|\nabla\Psi|^2$ .

Incluindo-se o termo acima e intengrando sobre todo o volume da amostra [2a.1] torna-se:

FA A1

$$F = F_{N} + \alpha(T)|\Psi|^{2} + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^{4} + \gamma |\nabla\Psi|^{2} + \dots [2a.4]$$

A expressão [2a.4] não seria de grande utilidade no entendimento das propriedades dos supercondutores se Ginzburg e Landau não tivessem propostos uma extensão a [2a.4] para descrever o supercondutor na presença de um campo magnético. Eles consideraram o parâmetro de ordem  $\Psi$  como uma espécie de "função de onda" para uma "particula" de massa  $m^*$  e carga  $e^*$ .

Desta fora, eles escreveram a energia livre do estado supercondutor como:

$$F_{\rm S} = F_{\rm N} + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2\mathbf{m}^*} \left(-i\hbar\nabla - \frac{\mathbf{e}^*\vec{A}}{\mathbf{c}}\right)\Psi|^2 + \frac{\mathbf{B}^2}{8\pi} \quad [2a.5]$$

onde A é o potencial vetor para o campo B e  $B^2 / 8\pi$  é a energia magnética. Quando minimizamos [2a.5] com relação à variações de  $\Psi$  e  $\vec{A}$  obtemos as duas equações de Ginzburg e Landau:

$$\frac{1}{2\mathbf{m}^{*}}\left[-\mathrm{i}\hbar\nabla - \frac{\mathbf{e}^{*}}{\mathbf{c}}\mathbf{\vec{A}}\right]\Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^{2}\Psi = 0 \qquad [2a.6]$$

$$\frac{\nabla \otimes \vec{\mathbf{B}}}{4\pi} = \frac{\vec{\mathbf{J}}}{\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{e}^* \hbar}{2\mathrm{i}\,\mathbf{m}^* \mathbf{c}} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{\mathbf{e}^{*2}}{\mathbf{m}^* \mathbf{c}^2} \Psi^* \Psi \vec{\mathbf{A}}$$
 [2a.7]

A primeira equação de Ginzburg-Landau[2a.6] permite calcular o parâmetro de ordem  $\Psi$  em presença de campo magnético, enquanto a segunda[2a.7] considera a circulação de correntes.

Vamos agora examinar a equação [2a.7], substituindo  $\mathbf{e}^*$  por 2e,  $\mathbf{m}^*$  por 2m e considerando  $\Psi$  real, constante com valor  $\Psi_0$  que é o valor de  $|\Psi|$  em ausência de campo. Com estas considerações ficamos com:

$$\vec{\mathbf{J}} = \frac{e\hbar}{im} \left( \Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^* \right) - \frac{4e^2}{mc} \Psi_0^2 \vec{\mathbf{A}} \qquad [2a.8]$$

Tomando o rotacional de J, obtemos:

$$\nabla \otimes \mathbf{\vec{J}} = - \frac{4e^2}{mc} \Psi_0^2 \, \mathbf{\vec{B}}$$
 [2a.9]

a qual é equivalente a equação de London com comprimento de penetração igual a :

$$\lambda(T) = \left[\frac{mc^2}{16\pi e^2 \Psi_0^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$
 [2a.10]

Este comprimento de penetração de London é uma importante característica do material, que reflete a distância na qual o campo magnético cai a 1/e do seu valor na superfície ao penetrar em um supercondutor.

Uma outra característica importante do material é o chamado comprimento de coerência  $\xi$  (T), que é a distância na qual o parâmetro de ordem se anula (cai a 1/e) em uma interface normal-supercondutor (N-S).

O comprimento de coerência  $\xi$  (T), pode ser facilmente relacionado com o campo crítico superior H<sub>C2</sub> da seguinte forma:

$$\xi(T) = \left[\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
[2a.11]

Com base nestes dois comprimentos podemos definir o parâmetro de Ginzburg-Landau  $\kappa$  (T) como:

$$\kappa(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)}$$
[2a.12]

Vamos agora considerar a energia envolvida na constituição de uma interface N-S. Esta energia  $\sigma_{ns}$  é a chamada energia de superfície e dependendo de  $\kappa$  (T) vai gerar características diferentes aos materiais.

Vamos então supor uma amostra infinta com as seguintes condições de contorno:

para x =  $-\infty$  nós queremos que a amostra seja normal e portanto  $\Psi = 0$  e B =  $H_C$  (campo crítico termodinâmico)

para  $x = \infty$  a amostra é supercondutora então  $\Psi = \Psi_0 e$  **B** = 0.

Desta forma o parâmetro de ordem  $\Psi$  e o campo **B** variam espacialmente produzindo a barreira (fig.2a.2).

A energia de superfície  $\sigma_{ns}$  então será a diferença entre a energia  $F_s$  da situação acima e a chamada energia de condensação  $\int H_c^2 / 8\pi \, dv$  que apareceria se a amostra fosse interiamente supercondutora.



Fig-2a.2- Variação de  $\Psi$ (linha negra) e B (linha vermelha) com a posição para  $\kappa >> 1$ .

Portanto a energia de superfície por unidade de área pode ser escrita como:

$$\sigma_{NS} = \frac{F_{\rm s} - \int \left(H_{\rm c}^2 / 8\pi\right)}{S} \qquad [2a.13]$$

onde Fs é dado por:

$$F_{s} = \int dv \left\{ \alpha |\Psi|^{2} + \frac{\beta}{2} |\Psi|^{4} + \frac{1}{2m} \left| \left( -i\hbar \nabla - \frac{2e\vec{A}}{c} \right) \Psi \right|^{2} + \frac{B^{2}}{8\pi} \right\} \quad [2a.14]$$

Desenvolvendo a expressão 2a.13 [12] encontra-se que dependendo do valor de  $\kappa$  a energia de superfície  $\sigma_{ns}$  pode ter valores distintos e gerar fenômenos físicos diferentes:

- Para κ >> 1, ou seja, para um supercondutor tipo-II, a energia de superfície
   σ<sub>ns</sub> é negativa;
- Para κ << 1, ou seja, para um supercondutor tipo-I, a energia de superfície</li>
   σ<sub>ns</sub> é positiva.

Isto significa portanto, que para um supercondutor tipo-II, acima do campo crítico  $H_{C1}$ , é energéticamente favorável permitir variações de  $\Psi$  e **B** como na figura 2a.2 do que continuar a expelir completamente o campo externo.

Sabe-se que para um campo externo aplicado acima de  $H_{C1}$ , o campo penetra formando tubos de campo magnético paralelos ao campo aplicado, tendo no seu interior uma região (de dimensões da ordem do comprimento de coerência  $\xi$  (T)) onde o parâmetro de ordem  $\Psi$  se anula, tendo portanto propriedades físicas como as do estado normal. (fig.2a.3).

Estes tubos de fluxo magnético são os chamados vórtices e seu "núcleo normal" é chamado núcleo ou "core" de um vórtice. Cada vórtice possui no seu interior um quantum de fluxo magnético  $\Phi_0$  (onde  $\Phi_0 = 2.7 \times 10^{-7}$  gauss-cm<sup>2</sup>). Pode se demonstrar a quantização do fluxo, escrevendo o potencial

vetor A em função de J e  $\Psi$  através da equação [2a.7] e calculando a integral de linha de A ao redor de círculo fechado  $\Gamma$ , isto é:



Fig-2a.3- Esboço da variação de  $\Psi$  e B no interior de um vórtice.

Usando [2a.7] :

$$\Phi = -\frac{mc}{4e^2} \int_{\Gamma} \frac{\vec{J}}{|\Psi|^2} \cdot d\vec{l} + \frac{c\hbar}{2e} \int_{\Gamma} \nabla\phi \cdot d\vec{l} \qquad [2a.16]$$

onde  $\Psi$  foi escrito como  $|\psi| e^{i\phi}$ .

Exigindo que  $\Psi$  seja uma função de valor único, ou seja, obrigando a fase  $\phi$  a variar de  $2n\pi$  (onde *n* é um número inteiro ou zero) quando se completa uma volta ao redor de  $\Gamma$ , e escolhendo  $\Gamma$  de modo a J ser sempre perpendicular a dl encontra-se:

$$\Phi = n \Phi_0 \qquad [2a.17]$$

onde :

$$\Phi_0 = \frac{ch}{2e} = 2 \times 10^{-7} \text{ gauss-cm}^2 \qquad [2a.18]$$

Para minimizar a energia do material para cada vórtice, existe apenas um quantun de fluxo.(n = 1).

Assim sendo, para um campo externo aplicado superior a  $H_{C1}$ , os vórtices penetram no supercondutor constituindo tubos de campo magnético com fluxo quantizado de valor  $\Phi_0$ , que se formam paralelos ao campo externo.

Mas se é energéticamente favorável a penetração dos vórtices, até quando eles penetram? O que acontece quando eles começam a interagir ?

·Para podermos responder estas perguntas, vamos estudar que tipo de interações os vórtices têm entre si.

Considerando dois vórtices e duas linhas paralelas ao longo do eixo z com posições  $\mathbf{r_1} = (x_1, y_1)$  e  $\mathbf{r_2} = (x_2, y_2)$  (fig.2a.4), a distribuição espacial do campo magnético será determinada pelas equações:

$$\vec{H} + \lambda^2 \nabla \otimes \nabla \otimes \vec{H} = \Phi_0 \left[ \delta(r - r_1) - \delta(r - r_2) \right]$$
[2.19]

onde  $\vec{H}$  é a superposição dos campos  $\vec{H}_1 \in \vec{H}_2$  devido aos filamentos 1 e 2. A energia do sistema é então escrita:

$$F = \int \frac{H^2 + \lambda^2 \left(\nabla \otimes \vec{H}\right)^2}{8\pi} \,\mathrm{dr} \qquad [2.20]$$

Desenvolvendo-se esta expressão[13], chegamos a uma interação do tipo:

$$U_{12} = \frac{\Phi_0 H_{12}}{4\pi}$$
 [2a.21]

onde:

$$H_{12} = H_1(r_1) = H_2(r_2) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda}\right) \quad [2a.22]$$

Esta energia  $U_{12}$  representa uma energia de interação *repulsiva* que decresce exponencialmente a grandes distâncias, e diverge logaritimicamente a pequenas distâncias. A força experimentada pela linha 2 por exemplo pode ser escrita:



Fig-2a.4- Representação do tipo de interação entre dois vórtices.

Portanto, quando os vórtices estão penetrando em um supercondutor passa a ocorrer uma competição entre a pressão magnética externa e a interação repulsiva entre eles.

Abrikosov em 1952, demonstrou que a condição de equilíbrio para a situação acima se dá quando os vórtices se dispõem de maneira a formar uma rede triangular, cujo parâmetro de rede a depende do campo aplicado da seguinte forma.

$$a = 1,075 \left(\frac{\Phi_0}{B}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 [2a.24]

Assim sendo, num supercondutor sem defeitos, ao se aplicar um campo maior que H<sub>C1</sub>, os vórtices passam a penetrar nesse supercondutor até constituirem uma rede triangular perfeita.

Mas efetivamente um supercondutor real apresenta defeitos, ou seja regiões onde existe material normal ou de pior "qualidade" supercondutora.

Lembrando que quando um vórtice penetra em um supercondutor, este "perde"

uma energia de condensação igual a  $\frac{H_c^2}{\mathbf{R}\pi} \cdot \mathbf{v}_c$  (onde  $\mathbf{v}_c$  é o volume do "core"do

vórtice) devido à região do "core" constituir-se "normal"; ao penetrar em um supercondutor real os vórtices "preferem" se posicionar sobre os defeitos, não desperdiçando portanto, energia de condensação.

Deste modo, os defeitos dos cristais exercem sobre os vórtices um potencial atrativo. Dependendo dos valores de campo aplicado e temperatura podemos ter todos os vórtices aprisionados nos defeitos, podendo inclusive "danificar"a estrutura de rede triangular perfeita de Abricosov (fig.2a.5 e fig.2a.6). Este regime em que os vórtices estão aprisionados é denominado regime de "pinning". Os potenciais que mantêm os vórtices aprisionados são denominados potenciais de "pinning", em geral são funções da temperatura e são representados com uma função U (T). O regime de "pinning" é responsável pelas propriedades irreversíveis dos supercondutores.

Uma outra características dos potencias de "pinning" é que eles têm profundidade finita, ou seja, é possível libertar os vórtices fornecendo energia, seja de forma térmica ou através de campos magnéticos ou correntes externas. Por exemplo, a uma temperatura finita, as linhas de vórtices tendem a se

mover da regiões de alto **B** para as regiões de baixo **B** através de "saltos" termicamente ativados, cruzando as barreiras de "pinning".



Fig. 2a.5-Foto de uma decoração magnética realizada em uma amostra de 2H-Ne<sub>2</sub>Se, mostrando a estrutura da rede de vórtices para T = 7.4 K, H = 35 G e I = 100 mA [14].



Fig. 2a.6-Determinação da densidade de defeitos da rede de vórtices da decoração acima, pelo método da triangulação de Landé. As regiões rachuradas constituem um defeito[14].

Estes "saltos" dos vórtices geram na média uma velocidade  $v_x$  das linhas numa dada direção x. Vários métodos podem ser utilizados para a detecção deste movimento das linhas de fluxo:

- Medidas magnéticas: Numa dada temperatura, o campo magnético aplicado H é mantido constante e mede-se a magnetização da amostra em função do tempo.(Relaxação Magnética)
- 2. Medidas elétricas: Se as linhas estão se movendo, forças eletromotrizes são criadas e podem ser medidas diretamente.Uma situação simples como a destas medidas é representada na fig. 2a.7.

O campo elétrico resultante do fluxo de linhas na direção  $\mathbf{x}$  é ao longo do eixo  $\mathbf{y}$  e no limite H >> H<sub>C1</sub> é dado por [13] :

$$E_{y} = \frac{Bv_{x}}{c}$$
 [2a.25]

E a velocidade de fluxo de linhas, chamada para este caso velocidade de "creep", tem um comportamento segundo uma energia de ativação U(T) dado por:

$$v_x = v_0 e^{-U(T)/\kappa_s T}$$
 [2a.26]

onde  $v_0$  é da ordem de 1000 cm/s para típicos casos.

A equação [2a.25] denota um efeito dissipativo no estado supercondutor. Este regime onde através de flutuações térmicas se conseguem saltos das linhas de vórtices e consequente efeito dissipativo é chamada regime de "Flux Creep".

Vamos agora supor que a energia fornecida a rede de vórtices seja tanta que os vórtices estão totalmente livres.

Realizando o experimento da fig.2a.7 aparecerá um força tipo Lorentz causada pela interação entre o fluxo magnético de cada vórtice e a corrente ortogonal

externa. Este força faz com que os vórtices fluam através do supercondutor numa direção perpendicular ao campo aplicado.

A velocidade de fluxo dos vórtices através do supercondutor é determinada pelo balanço entre a força de Lorentz **JxB** e o coeficiente de viscosidade gerado pelo movimento do vórtice através do material supercondutor. Este movimento da linhas indux uma voltage que pode ser medida entre dois pontos



## Fig-2a.7-Esquema de uma medição elétrica para detectar o deslocamento das linhas de vórtices.

diferentes da amostra. Isto manifesta a existência de uma resistência no estado supercondutor chamada resistividade de fluxo.

Um simples cálculo nos permite encontrar a resitência de fluxo em função do campo aplicado e da resistividade do estado normal.

Para uma dada corrente de transporte  $J_t$ , a taxa de vórtices que cruza o supercondutor é proporcional a densidade de vórtices. Para um campo aplicado  $H_a >> H_{C1}$ , a densidade de vórtices é dado por [15]:

$$\sigma = \frac{H_a}{H_{C2}} \frac{1}{\pi \xi^2}$$
[2a.27]

onde  $\sigma$  é o número de vórtices por unidade de área e  $H_{C2}$  e  $\xi$  têm os significados usuais. O campo elétrico gerado pelo fluxo dos vórtices através do supercondutor é dado por :

$$E = \sigma \Phi_0 v \qquad [2a.28]$$

onde v é a velocidade dos vórtices.

Agora esta velocidade é o quociente entre a força de Lorentz e a contante de viscosidade; então:

$$v = \frac{J_t \Phi_0}{\eta}$$
 [2a.29]

De [2.28] e [2.29] temos :

$$E = \frac{\sigma J_t \Phi_0^2}{\eta}$$
 [2a.30]

Para uma dada corrente de transporte a resistividade de fluxo é :

$$\rho_f = \frac{E}{J_t}$$
 [2a.31]

Então:

$$\rho_{f} = \frac{\Phi_{0}^{2} \sigma}{\eta} = \frac{H_{a}}{H_{C2}} \frac{\Phi_{0}^{2}}{\pi \xi^{2} \eta}$$
[2a.32]

Fazendo  $H_a = H_{C2}$ , encontra-se a resistividade do estado normal. Substituindo a resistividade do estado normal em [2a.33], ficamos com:

$$\rho_f = \frac{H_a}{H_{C2}} \rho_n \qquad [2a.33]$$

onde  $\rho_n$  é a resistividade do estado normal.

Este regime na qual os vórtices estão livres para mover-se em reposta a um estímulo externo recebe o nome de "flux flow".

Temos visto, portanto, até aqui, possíveis regimes nas quais podemos encontrar a estrutura dos vórtices. O regime de "pinning", nos quais os vórtices estão aprisionados nos defeitos não podendo responder a um estímulo de uma corrente dc ou de ac de baixa frequência. Para o caso de altas frequência como radiação de microonda, que é o caso deste trabalho, os vórtices podem, em resposta a radiação, realizar movimentos oscilatórios apresentando efeitos dissipativos semelhantes ao regime de flux flow. Este regime recebe o nome de "flux pinning".

O regime de "flux creep"no qual os vórtices por ativação térmica podem saltar entre as barreiras de "pinning". E por último o regime de "flux flow" onde os vórtices estão livres para se mover pelo supercondutor.

Até agora só estivemos tratando da interação vórtices-defeito para classificar seu regime. Mas não podemos esquecer que os vórtices interagem entre si, e tendem, como já discutido, a formar uma rede hexagonal. Quando a interação entre os vórtices prevalece sobre as demais interações, formando portanto uma rede hexagonal, dizemos que temos um "sólido"de vórtices. Ao se fornecer energia suficiente à rede supera-se a interação entre os vórtices, e a rede se "funde", deixando os vórtices distribuídos sem qualquer simetria, aumentando-se inclusive a densidade de vórtices. Neste caso dizemos que exite um "líquido" de vórtices. Exitem muitas controvérsias a respeito de como acorre a transição de sólido para líquido numa dada temperatura, campo ou corrente, se esta transição é realmente uma fusão, ou seja, uma transição de primeira ordem onde os vórtices estão em um estado ordenado e se fundem num líquido.

Y. Kopelevich et. al [6] realizaram estudos da magnetização dc em um composto cerâmico de Bi:2223 e extraindo dos dados experimentais o comprimento de penetração no plano **ab**  $\lambda_{ab}(T)$ , encontraram que a linha de irreversibilidade obtida do ponto que a curva de  $M_{FC}(T)$  começa a se separar da curva  $M_{ZFC}(T)$ , pode ser quantitativamnte comparada com as predições de um modelo de fusão ("melting") da rede de vórtices. Assim sendo, a linha de irreversibilidade próxima a  $T_C$ , obtida em [6], pôde ser associada a uma fusão da rede de vórtices causada por flutuações térmicas.

Usando um modelo de fusão o campo de fusão é dado por [6]: .

$$H_m(T) = \frac{\Phi_0^5 c_L^4}{16\pi^2 k_B^2 \mu_0^2 \lambda_{ab}^4(T) T^2}$$
[2a.34]

Portanto a dependência com a temperatura de H<sub>m</sub> pode ser dada por[6]:

$$H_m(T) = A(1 - T / T_C)^2$$
 [2a.35]

Mas podemos ter, ainda, ausência de rede de vórtices sem que ocorra fusão. Para o caso onde os potencias de "pinning"são muito fortes, os vórtices são aprisionados nos defeitos vencendo qualquer interação entre si deformado a rede. Neste caso os vórtice não constituem nenhuma rede e sim um estado amorfo, conhecido como vidro de vórtices. O estado de vidro "ideal" seria aquele em que potencias de "pinning" fortíssimos manteriam os vórtices aprisionados mesmo a altas temperaturas e altas correntes, dando ao material resisitividade realmente nula.

Um estado de pinning forte podem além de deformar a rede, constituir um estado formado por um possível "emaranhado" de vórtices surgido pela competência entre a energia de deformação de linha e os potencias de "pinning", além das características planares do supercondutores de alta- $T_c$ . (fig.2a.19). Este estado onde os vórtices estão como que enrolados recebe o nome de estado "entangled", ou ainda "espaguetti".

Tendo visto uma descrição básica fenomenológica do comportamento dos vórtices e suas possíveis dinâmicas, vamos agora estudar como serão os possíveis comportamentos da rede de vórtices para o nosso experimento, onde temos um campo fixo para gerar os vórtices, e outro campo oscilante de

microonda que vai interagir com os vórtices gerando possíveis efeitos dissipativos que serão medidos pela variação da absorção de microonda pela cavidade, onde se localiza amostra (mais detalhes no cap.3).



Fig. 2a.8-Esboço dos vórtices em um estado "espaguetti".

Em nosso experimento a amostra é colocada na região da cavidade onde é máximo o campo magnético e é mínimo o campo elétrico da microonda. Além disso o campo magnético da microonda é perpendicular ao campo fixo.

A Força de Lorentz proveniente de correntes induzidas **ac** fazem com que os vórtices próximos à superficie se movam para frente e para trás, induzindo portanto supercorrentes alternadas que agem sobre os vórtices que estão em regiões mais interiores do material. A resposta dos vórtices geram efetivamente uma redistribuição da densidade de correntes induzidas no material, caracterizada por um comprimeno de penetração complexo  $\overline{\lambda}_V$  ( $\omega$ ,B,T), que depende da frequência  $\omega$ , do campo magnético B, e da temperatura T. A partir de  $\overline{\lambda}_V$  podemos definir uma impedância de superficie dada por:

$$Z_{s} = R_{s} + X_{s} = i\omega\mu_{0}\overline{\lambda}_{\nu}(\omega, T, B) \quad \text{[2a.36]}$$

Quanto mais mobilidade os vórtices têm, mas eles poderão se mover durante um dado período de oscilação do campo alterno da microonda e mais profundamente no interior da amostra as correntes induzidas fluirão, dando como resultado um maior  $\overline{\lambda}_{V}$ .

Um estudo do comportamento de  $\overline{\lambda}_V$  é feito através dos parâmetros mensuráveis  $R_s$  e  $X_s$ . A reatância  $X_s$  está relacionado com fenômenos dispersivos, e pode ser medida experimentalmente pela variação de frequência de ressonância da cavidade[16]. A resistência de superfície  $R_s$  está relacionada com a absorção da microonda, e é o tema central deste trabalho.

S. Shridar el at.[16] demonstrou que  $R_S$  pode ser facilmente obtido através da medida do fator de qualidade (Q) através da seguinte relação:

$$R_s = \Gamma_g \left( \frac{1}{Q(T)} - \frac{1}{Q_c} \right)$$
 [2a.37]

onde  $Q_C$  é o fator de qualidade da cavidade sem amostra e  $\Gamma_g$  é um fator geométrico.

O fator geométrico  $\Gamma_g$  pode ser obtido através de uma estimativa para  $R_s$  em função da resistividade do material no estado normal [16]. Para uma temperatura T>T<sub>c</sub> faz-se:

$$R_s = R_n = \sqrt{\pi v_0 \mu_0 \rho_n} \qquad [2a.38]$$

Comparando-se [2a.37] e [2a.38] obtêm-se  $\Gamma_g$ .

Vamos a partir de agora examinar a dinâmica de vórtices no estado misto ( $H_{C1} \ll H \ll H_{C2}$ ) considerando a dependência da resistência de superfície ( $R_s$ ), com o campo magnético e a temperatura.

A dinâmica dos vórtices deve ser considerada atráves das forças locais que governam seu movimento.

Um modelo simples para a resposta dos vórtices a um campo **ac** pode ser obtido da equação de movimento[4] :

$$\eta \dot{x} + \alpha_p x = J_\omega \Phi_0 \qquad [2a.39]$$

onde  $\eta$  é a viscosidade de fluxo e  $\alpha_p$  é a constante de força de "pinning". Esta equação resulta em :

$$J_{\omega} = \left[ \left( \alpha_p + i\omega\eta \right) / i\omega\Phi_0 B \right] E_{\omega} \qquad [2a.40]$$

Da equação [2a.36] tanto absorção de microonda, representada por  $R_s$  ( $\omega$ ,T,H), bem como a resposta reativa (dispersão), representada pelo comprimento de penetração  $\lambda$  ( $\omega$ ,T,H), podem ser calculados. O modelo acima permite-nos encontrar:

$$R_S(\omega, T, H) = f(\omega, T)\sqrt{H}$$
 [2a.41]

isto é, um comportamento de  $\sqrt{H}$  para R<sub>S</sub> para experimentos com frequência e temperatura fixas.

J. Owliaie et al.[4] realizaram experimentos de absorção de microonda para temperaturas e frequência fixas e encontraram que um simples comportamento  $\sqrt{H}$  não descreve o comportamento de R<sub>s</sub> (fig.2a.9).

Na verdade é claro nos dados de [4] uma passagem entre dois comportamentos, a baixo e a altos campos. A falha deste modelo está no fato de não ter sido considerado a dependência com o campo dos parâmetros de "pinning".

Para a consideração destes termos deve-se utilzar uma equação de movimento mais complexa:

$$\eta \dot{x} + \frac{\alpha_p L}{2\pi \operatorname{sen}(2\pi x/L)} = J_{\omega} \Phi_0 + \widetilde{F}(T) \quad \text{[2a.42]}$$

onde o último termo representa a infuência das flutuações térmicas.

Coffey e Clem[17] analizaram a respostas dos vórtices à altas frequências em termos da equação [2a.42], baseado na analogia da equação de movimento browniano de uma partícula em um potencial períodico da forma $U_0 = U[1 - \cos(2\pi x/L)]$  "guiada" por um campo magnético ac.



Fig.2a.9- a)  $R_S(H) - R_S (H = 0)$  versus H para T = 81.2 K e b)  $[R_S(H) - R_S (H = 0)]^2$  versus H para difentes temperaturas. As linhas sólidas representam cálculos teóricos. Note para o caso b) a passagem de comportamento  $\sqrt{H}$  a baixos campos para o comportamento  $\sqrt{H}$  a altos campo[3].

A partir dos resultados de Coffey e Clem[17], Sridhar et. al.[4,18] introduziram um campo de escala  $H^*(T)$ , o qual é obtido de um potencial separável da forma U(T,H) = A(T) / H onde  $H^*(T) = A(T) / 2k_BT$ , e

o comprimento de escala  $\delta^* = \left[ \Phi_0 H^*(T) / \mu_0 \omega \eta(T) \right]^{\frac{1}{2}}$ . Isto permite escrever R<sub>s</sub> da forma [4]:

$$R_s = -\omega\mu_0 \operatorname{Im}[\overline{\lambda}_V] \qquad [2a.43]$$

$$R_{s} = -\omega\mu_{0}\delta^{*}(T) \operatorname{Im}[ixg(\omega\tau_{0}, x)]^{1/2} \quad \text{[2a.44]}$$

onde g é definido de  $\overline{\rho}_V = \rho_f g(\omega \tau_0, x)$ , sendo  $\rho_f$  a resistividade de "flux flow"  $\overline{\rho}_V$  a resistividade complexa obtido em [18]; e  $\overline{\lambda}_V$  é o comprimento de penetração complexo também obtido em [18]. A dependência com o campo da contribuição dos vórtices para a resistência de superficie (R<sub>s</sub>) é definida em termos da variável  $x = \frac{H}{H^*}$ . Examinando-se a equação [2a.41] para os limites de alto e baixo campo

Examinando-se a equação [2a.41] para os límites de alto e baixo campo encontramos que o campo de escala  $H^*(T)$  separa as regiões de flux-pinning e flux-flow para frequência fixas. Os comportamento para estas regiões são:

- H<  $H^*$ (T), limite de "pinning":  $R_s \rightarrow (\Phi_0 \mu_0 \omega^4 \eta^2 / 4\alpha_p^3)^{1/2} \sqrt{H}$
- H> $H^*(T)$ , limite de "flux flow":  $R_s \rightarrow (\Phi_0 \mu_0 \omega / 2\eta)^{1/2} \sqrt{H}$

Portanto, o modelo acima fornece uma dependência de  $R_S \propto \sqrt{H}$  para altos e baixos campos, com uma "passagem" em  $H = H^*(T)$ .

Nossos dados para temperaturas acima de 30 K serão analisados utilizando este modelo permitindo uma interpretração ao estilo da que foi dada em [4]. Passamos agora a descrever algumas propriedades do composto em particular estudado neste trabalho e tentar entender como estas propriedades podem aparecer em nossas medições.
### 2b) Compostos de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Os compostos da família do bismuto Bi:2212 e Bi:2223, possuem como a maioria dos supercondutores estrutura lamelares (fig-2b.1) e comprimento de coerência muito pequeno, características que acabam por gerar propriedades fortemente anisotrópicas. Supercondutores anisotrópicos possui valores Ginsburg grandes do números de dado por  $Gi = 0.5 (T_C \gamma / H_C^2(0) \xi_{ab}^3)^2$ , onde o parâmetro anisotrópico  $\gamma = \lambda_C / \lambda_{ab} (\lambda_C e \lambda_{ab} são os comprimentos de penetração para as supercorrentes$ ao longo do eixo-c e no plano ab). Em particular para estes materais o numêro de Ginsburg é estimado em G ~0.1-1 enquanto para supercondutores convencionais  $G \sim 10^{-7}$ .

Um valor grande para o parâmetro de Ginsburg implica, entre outras coisas, que as flutuações térmicas são de grande importância. No estado misto forte flutuações térmicas causam uma redução do potencial de "pinning"e um rápido decréssimo da corrente crítica com um aumento da temperatura.

Um campo magnético aplicado perpendicular a plano **ab** cria (2D) vórtices bidimensionais "panquecas", nos planos de CuO<sub>2</sub> as quais estão acopladas umas as outras magneticamente e via tunelamento Josephson entre as camadas. O acoplamento Josephson é determidado pela constante efetiva de elasticidade  $K_j = \Phi_0^2 / 8\pi^2 d\lambda_c^2$  ( d é a distância entre planos), a qual depende da diferença do parâmetro de ordem das camadas adjacentes. Se as "panquecas" em planos vizinhos estão alinhadas, K<sub>J</sub> é maximo. Entretanto, com o forte "pinning" a baixas temperaturas, "panquecas" pertencentes a mesma linha de vórtice são deslocadas de uma linha reta reduzindo o valor de K<sub>J</sub>.

Ao mesmo tempo, os supercondutores altamente anisotrópicos são descritos para  $T < T_C$ , como uma superposição de camadas supercondutores (planos de  $CuO_2$ ) com acoplamento Josephson entre eles). Flutuações térmicas também podem causar aumento da defasagem entre "panquecas"de camada adjacentes, reduzindo o valor de K<sub>J</sub> e enfraquecendo do acoplamento Josephson entre os planos. Aumentando-se suficientemente a

temperatura pode-se aumentar a defasagem a tal ponto que a corrente crítica entre planos se anula. Esta transição é conhecida com transição de desacoplamento dos vórtices.

Kopelevich et al.[5] realizaram experimentos de relaxação magnética em uma amostra cerâmica, orientado no eixo-c ,do composto  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  para um campo magnético fixo de H=1.0 T aplicado ao longo do eixo-c.



Bi2Sr2CaCu2O8 (Bi:2212)

# Fig-2b.1-Ilustração da estrutura do composto Bi:2212 mostrando a característica lamelar dos supercondutores de alta-T<sub>C</sub>.

Estudando a dependência da energia de ativação U<sub>0</sub> com a temperatura, obtida experimentalmente através da medida de taxa de relaxação  $\beta$ , eles obtiveram uma possível transição de desacoplamento de vórtices para uma temperatura ao redor de 30 K. Assim como a corrente crítica entre planos, a energia de ativação U<sub>0</sub> diminui com aumento da defasagem entre as "panquecas" de planos adjacentes com o acréscimo da temperatura. Na temperatura de desacoplamento T<sub>d</sub>, a corrente crítica se anula e a energia de ativação torna-se praticamente independente da temperatura(para T> T<sub>d</sub>, a dependência com a temperatura de U<sub>0</sub> é relativa apenas a variação dos parâmetros supercondutores nos planos) (fig-2b.2).





Assim, ao final desta secção, vimos no conteúdo deste capítulo,um desenvolvimento simplificado da teoria de Ginzburg-Landau, introduzindo conceitos como supercondutor tipo-II, quantização de fluxo, comprimento de penetração e comprimento de coerência; um tratamento fenomenolôgico das possíveis dinâmicas da rede de vórtices; o modelo de Coffey e Clem de difusão de vórtices, elaborada para o estudo da mobilidade dos vórtices em resposta a um campo magnético oscilante e resultados de alguns trabalhos sobre absorção de microonda que tem contato direto com nossos resultados experimentais.

Esperamos portanto com a discussão apresenada termos os subsídios necessários para a interpretação dos nossos resulados.

Passamos agora à parte téorica relativa às propiedades físicas dos compostos de magnetoresistência gigante,  $La_{1-x}Ca_{1-x}MnO_3$ .

#### 2c) Magnetismo em compostos de La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

É notório o renovado e recente interesse nos compostos tipo peroskita de La<sub>1-</sub> <sub>x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba), devido ao fato destes compostos com uma certa concentração de dopantes, apresentarem um efeito de magnetoresistência gigante próxima à temperatura de ordenamento ferromagnético dos spins do Mn. Experimentos realizados com filmes finos do composto La<sub>0.67</sub> Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> [7] registraram um efeito de magnetoresistência ( $\Delta R/R_H$ ) de até 3.300%.



Fig-2c.1-Resistividade versus campo magnético à temperatura de 190 K para um filme de La-Ca-Mn-O[7].

Existem muitas controvérsias quanto aos mecanismos responsáveis pelo surgimento do efeito de magnetoresistência gigante negativa.

Vamos nos ater um pouco nos estudos das propriedades magnéticas destes compostos para podermos interpretar melhor nossos resultados.

Os compostos La $MnO_3$  são isolantes com um ordenamento magnético tipo-A [19], ou seja, com um ordenamento ferromagnético nos planos Mn[100] e um ordenamento anti-ferromagnético entre os planos Mn[100]. (fig. 2c.2).



Fig. 2c.2-Ordenamento magnético tipo-A do composto LaMnO<sub>3</sub>.[20]

Os íons  $Mn^{+3}$  estão acoplados via interação de "supertroca" através da interação dos orbitais d do manganês e p do oxigênio. Introduzindo-se dopantes bivalentes como Ca<sup>+2</sup> ou Sr<sup>+2</sup>, começam aparecer átomos de manganês com valência  $Mn^{+4}$ .

A interação de "dupla-troca" entre os íons  $Mn^{+3}$  e  $Mn^{+4}$  têm sido usado como ferramenta para explicar o aparecimento do comportamento metálico e ferromagnético nos compostos dopados[8,21,22].

Zener [23] e posteriormente P.W. Anderson et. al. [24] propuseram este mecanismo de interação entre spins eletrônicos que permite que um elétron extra possa "pular"entre um íon e outro.

Vamos nos ater um pouco, para termos uma idéia deste modelo.

O modelo de dupla-troca é esboçado na figura (2c.3).



Fig. 2c.3- Representação de um modelo simplificado de dupla- troca.

Consideramos que o átomo de O tem uma camada fechada e os dois átomos magnéticos Mn tenham um número de eletróns-d que dá a cada um o spin apropriado S, e um elétron extra que pode estar tanto em um como no outro átomo magnético.

A tranferência deste elétron extra pode ocorrer através do átomo intermediário O sem qualquer mudança do spin deste elétron. Neste caso a tranferência  $J^*$ ocorre via integral de troca da seguinte forma [23,24]:

$$J^* = \int dr \Psi_{d1}(1) \Psi_p(1) H \Psi_p(2) \Psi_{d2}(2) \quad \text{[2c.1]}$$

Esta transferência é na maioria das vezes negligenciável a não ser que ocorra sobreposição das funções da onda **d** dos átomos de manganês.

Vamos agora levar em conta o spin do elétron, que pode estar acoplado com o spin do íon onde ele se encontra por uma interação intra-atômica de troca J.

Dependendo da ocupação das camadas do íon, a interação J com o elétron pode alinhar seu spin paralelo ou anti-paralelo com o spin do íon e o sinal de J é um fator importante na transferência do elétron pelos íons.

Zener [25] relacionou a condutividade elétrica do material com o magnetismo consequente destas interações. Ele demonstra o mecanismo que permite o ferromagnetismo aliado à condutividade. Sejam  $\psi_1 e \psi_2$  definidos por:

$$\Psi_{1} = Mn^{+3}O^{2-}Mn^{+4}$$

$$\Psi_{2} = Mn^{+4}O^{2-}Mn^{+3}$$
[2c.2]

A interação de dupla-troca pode então ser representada pela integral :

$$\int \Psi_1^* (H - \varepsilon_0) \Psi_2 dr \qquad [2c.3]$$

onde H é a Hamiltoniana do sistema,  $\varepsilon_0$  é a energia associada com os estados inicias  $\psi_1 e \psi_2 e$  a integral se extende sobre todo o espaço e sobre os spins de todos os elétrons. Esta interação de troca entre Mn<sup>+3</sup> e Mn<sup>+4</sup> ocorre quando os spins de suas respectivas camadas **d** apontam na mesma direção. Assim o estado estacionário é representado por uma combinação linear de  $\psi_1 e \psi_2$  da forma:

$$\Psi_{+} = \Psi_{1} + \Psi_{2}$$
,  $\Psi_{-} = \Psi_{1} - \Psi_{2}$  [2c.4]

Dependendo do sinal da integral de troca [2c.3], a interação de dupla-troca permite uma energia a  $\psi_+$  menor que a energia de  $\psi_-$ , ou vice-versa. Portanto a energia de um destes dois estados é diminuída via interação de dupla-troca que ocorre com quando os spins das camadas **d** estão paralelos.

A ordem de grandeza da energia de troca  $\varepsilon$  determina a razão na qual os elétrons pulam de um íon Mn<sup>+3</sup>, através de um íon intermediário O<sup>-2</sup> para um íon adjacente Mn<sup>+4</sup>. O coeficiente de difusão dos elétrons entre os íons Mn<sup>+3</sup> para Mn<sup>+4</sup> é dado por[25]:

$$D = a^2 \varepsilon / h \qquad [2c.5]$$

onde a é o parâmetro de rede.

Da relação de Einstein,  $\sigma = ne^2 D / kT$ , entre a condutividade elétrica  $\sigma$ , o coeficiente de difusão D, e o número de íons (Mn<sup>+4</sup>) por unidade de volume n, nós obtemos:

$$\sigma = x e^2 \varepsilon / ahkT \qquad [2c.6]$$

onde x é a razão dos íons que tem carga +4. Por outro lado a temperatura de Curie, T<sub>C</sub>, é dada aproximadamente por :

$$kT_{\mathcal{C}} \cong \mathcal{E}$$
 [2c.7]

Eliminando a desconhecida energia de troca  $\varepsilon$  da equação [2c.6], ficamos com:

$$\sigma = (xe^{2}\varepsilon / ah)(T_{C} / T)$$
<sup>[2c.8]</sup>

O centro do intervalo 0.2 < x < 0.4 corresponde a região de condutividade e forte ferromagnetismo. Para uma dada temperatura próxima a temperatura de ordenamento (T<sub>C</sub>), um campo magnético externo pode favorecer o ordenamento ferromagnético dos spins dos íons de Mn, gerando o efeito de magnetoresitência negativo, observado próximo a temperatura de ordenamento, nestes compostos [8,21,22].

Como vimos anteriormente, a concentração de pares  $Mn^{+3}$  -  $Mn^{+4}$  é uma variável importantíssima no comportamento dos compostos  $La_{1-x}Ca_{-x}MnO_3$ . Esta concentração pode ser controlada através de dopagem ou através da estequiometria de oxigênio.

H.L. Ju et al. [8] estudaram a dependência com a estequiometria de oxigênio da magnetoresistência e das curvas de magnetização para o composto de  $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ . Eles observaram que dependendo da estequiometria de oxigênio, pode-se deslocar a temperatura de ordenamento para mais baixa ou mas alta temperatura e variar a intensidade do efeito de magnetoresitência negativa.(figs.2c.4 e 2c.5).

As amostras nas quais se retirou oxigênio, a temperatura de ordenamento se deslocou para mais baixa temperatura e a magnetização de saturação diminui.

Mesmo estas amostras sendo "menos" ferromagnéticas, apresentaram maior efeito magnetoresistivo.(fig.2c.6).



Fig.2c.4-Dependência com a temperatura da resistividade para o composto La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>z</sub> (2.80 < z <2.99). As linhas verticais indicam os picos de resistividade[8].



Fig.2c.5-Dependência com a temperatura da magnetização para La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>z</sub> (2.80 < z <2.99) para um campo aplicado de 5000 gauss. A temperatura de ordenamento magnético definida como a máxima na derivada dM/dT, são indicadas com uma linha vertical sobre as curvas de magnetização[8].



Fig. 2c.6-Dependência com temperatura da resistividade(círculo sólido) e da razão de magnetoresistência (MR) (círculo vazio) para a)
La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>2.99</sub> e b) La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>2.90</sub>. A razão MR é definida como [R (0) - R (H = 5T)]/R(0).[8]

O aumento do efeito magnetoresistivo a baixas temperaturas "sugere" que alguma componente fonônica pode ser importante.

A. J. Millis [11] et al. propuseram um forte acoplamento elétron-fónon proveniente de um "splitting Jhan-Teller" do nível **d** do átomo de  $Mn^{+3}$ , em adição ao modelo de dupla-troca para explicar o comportamento da resistividade dos compostos La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.

H. Y. Hwang [9] et al. realizaram experimentos com estes compostos substituindo o atómo de La por outras terras raras, encontrando uma relação direta entre o raio atômico da terra rara, a temperatura de ordenamento ( $T_C$ ), e a intensidade do efeito magnetoresistivo. Este resultado mostra que a noção de interação dupla-troca deve ser generalizada para incluir efeitos de rede, que

causam mudanças nos parâmetros de "saltos" dos elétrons entre os átomos de Mn como resultado das mudanças no ângulo da ligação Mn-O-Mn.

A. Asamitsu et al. [10] mostraram que transições estruturais podem ser inclusives induzidas através da aplicação do campo magnético externo.

Como vemos as interessantes propriedades físicas destes materias têm gerado um efervescente estudo nestes últimos anos, o que nos atraiu a investigar este material através da técnica desenvolvida neste trabalho.

Mas é importante lembrar que nossa técnica(mais detalhes no cap.3) se refere ao estudo de uma impedância de superficie à frequência de microonda. Portanto não podemos esquecer que a interação do campo magnético da microonda com os momentos magnéticos localizados do compostos, pode gerar absorção da microonda em forma ressonante. Vamos nos ater um pouco no entendimento desta ressonância que pode vir a estar presente em nossas medidas.

As propriedades ferromagnéticas da matéria são causadas pelos momentos magnéticos de spins inerente aos elétrons nas camadas dos átomos. Um sistema ferromagnético é constituído de portadores de momentos magnéticos elementares que interatuam através de forças de natureza elétrica e magnética.

Quando uma amostra é homogeneamente magnetizada por um campo magnético externo, a ponto de desaparecer toda a estrutura de domínios, o vetor de magnetização M é paralelo ao campo aplicado e tem módulo igual a soma dos momentos magnéticos dos elétrons num volume V da amostra, para uma dada temperatura. Se a amostra é homogênea do ponto de vista magnético, esta pode ser representada por uma molécula gigante com momento magnético  $\mathcal{M} = MV$ , que depende da temperatura.

O momento magnético intrínsico  $\mu$  de cada elétron pode ser relacionado com seu momento angular de spin S através da seguinte relação[26]:

$$\mu = -\gamma S$$
 [2c.9]

onde  $\gamma$  é a razão giromagnética que é dada por :

$$\gamma = \frac{g|e|}{2m_0c}$$
 [2c.10]

Neste caso c é velocidade da luz,  $m_0$  é a massa do elétron e e é a carga do elétron.

Vamos agora considerar a variação com o tempo da magnetização média de um volume onde partículas não interagentes, cujo movimento em resposta ao campo magnético podem ser decritos pelas equações de Pauli.[26]. Para este caso a equação vetorial para M pode ser escrita como:

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma \left[ M \times H \right]$$
[2c.11]

Quando existe apenas um campo externo constante H<sub>0</sub>, as soluções da equação [2c.11] descrevem uma precessão infinita do vetor de magnetização ao redor do campo fixo com a frequência de Larmor  $v_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$  e com ângulo de precessão constante  $\vartheta_0$  [26].

Considerando que além do campo fixo age sobre amostra um campo oscilante de h(t) de frequência  $\omega$  perpendicular ao campo fixo, sendo  $|h(t)| \ll H_0$ . Para este caso, a magnetização do sistema pode ser representada como:

$$M = M_0 + m(t), |m(t)| \ll M_0$$
 [2c.12]

onde a magnetização estática  $M_0$  é paralela ao campo fixo  $H_0$ , e o vetor de magnetização  $\mathbf{m}(t)$  é pequeno e varia harmonicamente.

Deste modo, da equação [2c.11]ignorando-se o termo mx h, obtém-se:

$$\frac{dm}{dt} = -\gamma [M_0 \times h] - \gamma [m \times H_0] \qquad [2c.13]$$

Resolvendo-de esta equação para m, nós encontramos[26]:

$$m = \chi h - i [G \times h]$$
<sup>[2c.14]</sup>

onde a susceptibilidade dinâmica  $\chi$  e o vetor momento angular G são definidos pelas relações:

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$
,  $G = \chi_0 \frac{\gamma \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} H_0$ ,  $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ ,  $\omega_0 = \gamma H_0$  [2c.15]

Da equação [2c.14], levando em conta que G //  $H_0$  e h = (h<sub>x</sub>, h<sub>y</sub>,0), nós temos:

$$m_{x} = \chi h_{x} + iGh_{y}$$

$$m_{y} = -iGh_{x} + \chi h_{y}$$

$$m_{z} = 0$$
[2c.16]

Isto significa que para pequenas amplitudes do campo oscilante o vetor de magnetização oscilante  $\mathbf{m}(\mathbf{t})$  gira no plano xy ao redor do campo constante H<sub>0</sub> (fig.2c.7).

Para uma onda eletromagnética que pode estar polarizada no sentido horário ou anti-horario, ou seja,  $h_{\pm} = h_x \pm i h_y$ , podemos escrever  $m_{\pm} = m_x \pm i m_y$ . Das equações [2c.14] e [2c.15], nós obtemos:

$$m_{+} = \chi_{+}h_{+} = \chi_{0}\frac{\omega_{0}}{\omega_{0}-\omega}h_{+};$$

$$m_{-} = \chi_{-}h_{-} = \chi_{0}\frac{\omega_{0}}{\omega_{0}-\omega}h_{-};$$
[2c.17]



Fig.2c.7-Precessão do vetor de magnetização M em um campo magnético fixo H<sub>0</sub> e um campo oscilante h.

As componentes do tensor de susceptibilidade dinâmica  $\chi_+$  e  $\chi_-$  podem ser representados da seguinte forma:

$$\chi = \frac{1}{2}(\chi_{+} - \chi_{-}); G = \frac{1}{2}(\chi_{+} + \chi_{-})$$
 [2c.18]

A magnetização total do sistema pode ser escrita de forma tensorial como:

$$M_i = \sum \chi_{ik} H_k \qquad [2c.19]$$

onde

$$\|\chi_{ik}\| = \begin{vmatrix} \chi & iG & 0 \\ -iG & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_0 \end{vmatrix}$$
 [2c.20]

A susceptibilidade dinâmica  $\chi$  e o vetor momento angular G qualitativamente transmitem as características do comportamento da magnetização de um composto sujeito a um campo magnético fixo H<sub>0</sub> e um campo magnético oscilante h(t).

Para frequência de oscilações de h(t) próximas à frequência  $\omega_0 = \gamma H_0$ , as equações [2c.15] perdem a validade uma vez que possíveis perdas de energia no meio material não foram consideradas em [2c.11].

Considerando-se as perdas de energia no meio material caracterizadas por um fator de amortecimento adimensional  $\alpha$ , a susceptibilidade dinâmica  $\chi$  e o vetor momento angular G tornam-se complexos e, em contraste com [2c.11] são expressados por :

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_q^2 + i\alpha\omega_0}{\omega_q^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0}$$

[2c.21]

$$G = \chi_0 \frac{\gamma \omega}{\omega_q^2 - \omega^2 + 2i\alpha \omega_0 \omega} H_0$$

onde

$$\frac{\omega_q}{\gamma} = (1+\alpha^2)^{\frac{1}{2}} \left\{ \left[ H_0 + (N_x - N_z) M_S \right] \left[ H_0 + (N_y - N_z) M_S \right] \right\}^{\frac{1}{2}}$$
[2c.22]

e os Ni estão relacionados com fatores de desmagnetização.

Para uma meio infinito( $N_x = N_y = N_z = 0$ ) e sem perdas ( $\alpha=0$ ), as equações [2c.21] se tornam como [2c.11].

Separando a susceptibilidade dinâmica e o vetor momento angular nas suas partes reais e imaginárias ,  $\chi = \chi' - i\chi''$  e G = G - iG', nós podemos obter as equações [2c.21], para a condição de ressonância  $\omega_q = \omega$ [26]:

$$\chi'_{res} = \frac{1}{2} \chi_0 \ ; \ \chi''_{res} = \frac{1}{2} \chi_0 \frac{\omega_q}{\alpha \omega_0},$$

$$G' = 0; G'' = \frac{\chi_0}{2\alpha}$$
 [2c.23]

A absorção de energia da radiação é proporcional a  $\chi''$  e máxima na condição de ressonância.

A largura da linha de ressonância  $\Delta H$ , definida como a distância na escala de campo, entre os campos a redor de H<sub>0</sub> para a qual o nível de absorção caia pela metade, e a posição do campo ressonante são fatores que podem ser alterados por mecanismos internos ou externos agindo sobre ou no interior do material.

Alargamentos e deslocamentos da linha de ressonância podem ocorrer pelas mais variadas razões como anisotropia de campo interno, interações dipolares. acoplamentos de spin, variação do tempo de relaxação, etc.

Nos compostos ferromagnéticos por exemplo podem ocorrer alargamentos e deslocamentos da linha da ressonância próximos a temperatura de ordenamento[27].

Assim , temos visto uma pequena descrição qualitativa do fenômeno de ressonância ferromagnética. O objetivo com isto, é pura e simplesmente justificar uma influência de uma absorção em forma ressonante em nossos estudos de absorção de microondas nos compostos  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ . Um estudo detalhado do fênomeno da ressonância nesta matéria poderia ser feito utilizando a detecção convencional do espectrômetro de E.P.R, indo além do objetivo deste trabalho.

Tendo visto, portanto, neste capítulo, a fundamentação teórica necessária para a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho para os dois sistemas estudados, passamos agora para a parte experimental, onde será descrita toda a adptação do espectrômetro de E.P.R e a sistemática utilizada na realização dos experimentos.

11

## **3) MONTAGEM EXPERIMENTAL**

## 3.a) Adaptação do Espectrômetro de R.P.E.

Para entendermos melhor como foi feita a adaptação do espectrômetro, e por que ela se fazia necessária para os nossos propósitos, vamos descrever de forma simplificada o aparato de laboratório utilizado para as medições de ressonância paramagnética eletrônica. (um pouco do fênomeno em si, também será abordado).

0 principal elemento deste aparato é o espectrômetro de ressonância, em volta do qual toda a sistemática do experimento é planejada e montada.

Desde o seu surgimento no período subseqüente a segunda guerra mundial, os espectrômetros de ressonância eletrônica e nuclear têm se tornado uam técnica bastante utilizada. Houve, então, um grande avanço na tecnologia dos radares (geradores de microonda, detetores a cristal, amplificadores de banda estreita para deteção em fase, etc.) e na tecnologia básica de semicondutores. 0 estudo da absorção e da dispersão da radiação eletromagnética causadas pela precessão de momentos magnéticos nucleares ou eletrônicos de uma amostra, submetida a um campo magnético externo aplicado, têm possibilitado o acesso a informações da dinâmica magnética interna de substâncias, que muitas vezes, nao têm nem mesmo suas estruturas cristalinas conhecidas.

A ressonância paramagnética eletrônica estuda basicamente sistemas que possuem um momento magnético localizado, dentre os quais se destacam aqueles relativos a íons de elementos do grupo de transição onde as camadas parcialmente cheias possuem elétrons não emparelhados. Dentre estes, podemos destacar os elementos do grupo do Ferro (3d), do grupo do Paládio (4d), dos grupos das terras raras (4f) e do grupo dos actinídeos (5f).

As transições magnéticas entre os diferentes níveis de energia separados ("splitting") por um campo externo ocorrem pela aplicação de um campo oscilante ( de microondas ) perpendicular ao campo fixo. Podemos então definir a dependência da susceptibilidade magnética com a frequência deste campo oscilante  $H_1(t)$  [28]:

$$\chi(\nu) = \chi'(\nu) - i \chi''(\nu) \qquad [3a.1]$$

Temos então uma parte real  $\chi'$  que corresponde a componente do momento magnético em fase com o campo oscilante H1(t) ( dispersão ), e uma parte imaginária  $\chi''$  correspondente a componente retardada do momento em relação ao campo ( absorção ). A potência média absorvida pelos momentos magnéticos é [28]:

$$P = \chi'' \Pi \nu \mathrm{H}_2^1 \qquad [3a.2]$$

0 princípio do espectrômetro é então, a detecção da potência absorvida em função do campo magnético  $H_o\,$  aplicado ( ou da frequência de microonda ). Portanto a descrição de seu funcionamento pode ser resumida à forma de deteção da absorção de microonda.

Uma radiação de microonda é gerada com uma frequência bem definida. Depois esta radiação é atenuada e levada até uma cavidade ressonante metálica, dentro da qual se localiza a amostra. A microonda refletida é então conduzida até um cristal detetor. A partir de então temos um sinal que pode fornecer uma função-P(H), desde que utilizemos uma frequência fixa, e um campo estacionário variável. A faixa de variação deste campo geralmente está entre 0 e 14.000 Gauss, partindo-se sempre do campo zero e crescendo linearmente.

A microonda é gerada por um "Klystron" (gerador baseado numa válvula com este nome) que no caso do utilizado neste experimento é de fabricação Varian, operando na faixa de 8.8 a 9.6 GHz de frequência, a e com 200mw de potência máxima. A radiação é então direcionada por um circulador ( que permite que o sinal passe num só sentido ), nivelada por um sistema de controle de potência ( "power leveler" ),dividida em um feixe que é atenuado e mandado para a cavidade e outro que é atenuado e utilizado num acoplador direcional para a detecão do sinal refletido pela amostra. Dois sistemas de modulação de frequência estão conectados em paralelo com as bobinas de modulação ( de alta e baixa frequência permitindo a opção de um deles para a modulação do campo polarizado). O sinal detectado é pré-amplificado e enviado a unidade de modulação, através de um sistema seletor que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (d.c.) que é conectada ao eixo y do registrador.

Um outro sistema importante no espectrômetro é 0 Controle Automático de Frequência (CAF na figura-3a.1) que consiste de um pré-amplificador, um amplificador, um detetor e um refletor.Este aparato é utillizado na estabilização das flutuações entre a frequência do "Klystron" e da frequência de ressonância da cavidade.



Fig-3a.1- Esquema em blocos do Espectrômetro de R.P.E, mostrando o ponto do circuito onde se retirou a tensão dc.

Isto é feito através da modulação da frequência de microonda por um sinal de 70 Hz aplicado ao refletor do "Klystron", que possibilita que se obtenha no deteção sinal modulado em amplitude, sistema de um que ao ser amplificado é comparado por detecão fase. sendo corrigido de proporcionalmente ao desvio de frequência.

A maioria dos espectrômetros de RPE têm como forma de linha registrada., a derivada da linha de absorção. Isto acontece pela utilização de um detetor sensível a fase ("lock-in detector"). Entre as vantagens obtidas( para medidas de RPE), têm-se a possibilidade de maior precisão na medida da largura de linha ( que neste caso é a distância entre os dois picos ).

Utilizamos neste trabalho um espectrômetro Varian (E112) unido a uma cavidade ressonante retangular E-231 com modo de operação TE 102 em experimentos em banda-X ( $v \cong 9,5$  GHz).

Uma vez entendido o funcionamento básico de um espectrômetro de R.P.E., vamos passar a descrever as adaptações realizadas que deram origem a técnica utilizada neste trabalho.

O objetivo da técnica é medir diretamente a variação de absorção de micoroonda pela cavidade, em condições fora de ressonância. Isto pode ser feito através do estudo das variações no fator de qualidade ( $\mathbf{Q}$ ) (fig.3a.2), o qual pode ser definido por[28]:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta \nu}$$
<sup>[3a.3]</sup>

O problema passa a ser então como desenvolver um método de medição de Q, já que o espectrômetro não possui dispositivos que permitam uma medição de  $v_0$  e de  $\Delta v$  diretamente do modo da cavidade. Para podermos entender melhor o método usado nas nossas medições vamos descrever um pouco os passos de um experimento e R.P.E.

O gerador de microondas (Klystron) possui dois modos de operação o modo "Tune", no qual se modula o potencial do refletor, e o modo "Operation". Ao iniciar-se um experimento de R.P.E, depois da amostra colocado na cavidade, com o Klystron no modo "tune" observa-se o modo da cavidade (fig.3a.2) em um osciloscópio (fig.3a.1).

Este modo da cavidade é representado por um nínel dc no eixo y, que é proporcional a absorção de microonda pela cavidade; e pela frequência da microonda no eixo x. Portanto o Klystron operando no modo "tune" envia para

a cavidade uma banda de microonda e através do modo no osciloscópio determina-se a frequência de ressonância do sistema cavidade-amostra. Uma vez determinada a frequência de ressonância, muda-se o modo do operação do Klystron para "operation" e este passa a operar somente na frequência de ressonância da cavidade.

Usando-se o controle automático de frequência (CAF), obriga-se o Klystron a seguir qualquer variação na frequência de ressonância da cavidade. Desta forma garante-se que qualquer variação do **Q** da cavidade seja devido a variação na quantidade de microonda absorvida.



Fig-3a.2- Esboço do modo da cavidade mostrado no osciloscópio, onde v₀ é a frequência de ressonância, Δν que a diferença entre os valores de frequência acima e abaixo da frequência de ressonância para os quais o valor dc relativo a absorção vale o valor médio entre a máxima e a mínima (em ressonância) absorção e o sinal dc é nosso parâmetro de medida.

Poderiamos pensar em realizar os experimentos de absorção, utilizando o Klystron no modo "tune" e acompanhar diretamente a variação no sinal **dc** (fig. 3a.2) medindo no osciloscópio, mas há entre outras coisas, dois problemas fundamentais que inviabilizam este tipo de medições.

1) Com a Kystron no modo "tune", acompanhando o modo da cavidade no osciloscópio estariamos sujeitos à efeitos dispersivos, ou seja, qualque variação na frequência de ressonância da cavidade causaria deslocamento do modo acarretando variação no **Q**, e consequente variação no sinal **dc**, que é o nosso parâmetro medido.

E com o Klystron no modo "tune"não é possível a utilização do CAF, pois o CAF corrige desvios de frequência para o Kystron operando numa dada frequência escolhida, ou seja, somente no modo "operation".

2) Desta maneira não é possível observar pequenos efeitos de variação de Q, como os efeitos de dissipação nos compotos de Bi:2223, no estado misto, em função do campo magnético externo para baixas temperaturas. Observando-se o modo, mesmo na máxima resolução do osciloscópio não se observou variação de Q para medidas em função do campo.

Para solucionarmos o problema dos efeitos dispersivos basta usar o Klystron no modo "operation" com o CAF, que garante que o Klystron estará sempre operando na frequência de ressonância da cavidade, sendo portando qualquer variação do **Q** resultando de uma variação na absorção de microonda pela cavidade.

Pode-se obter desta forma também informações sobre os deslocamentos de frequência de ressonância da cavidade, medindo-se num frequencímetro a frequência de operação do Kystron.

O problema então se torna o seguinte: ao passar do modo de operação "tune"para o modo "operation" perde-se o modo da cavidade e consequentemente nosso parâmetro de medida (**dc**). Passamos então a um intenso estudo dos circuitos dos aparatos da fig.3a.1, para encontramos para onde iria o sinal **dc** proveniente da ponte de microonda, ao passarmos do modo "tune"para "operation".

Encontramos estão que esta tensão **dc**, que é proveniente do cristal detetor e passa por um pré-amplificador (fig. 3a.1), é a tensão que vai para o medidor de corrente do Klystorn que indica a corrente no cristal detetor. Percebemos que poderiamos pegar o sinal deste ponto ao notarmos visíveis variações de correntes no medidor na transição normal-supercondutor dos compostos de Bi:2223. Portanto o sinal **dc**, que no modo "tune"esta no eixo y no osciloscópio, no modo "operation" está sobre o medidor de corrente do cristal detetor. Justamente neste ponto do circuito fizemos uma ligação, pegando este sinal **dc**, levando a um conversor analógico-digital e conectando a um

computador com programas de aquisição de dados. Temos portanto nosso parâmetro de medida que é inversamente proporcional ao Q da cavidade, sendo portanto diretamente proporcional a absorção de microonda pela cavidade. Na secção 4a deste trabalho, mostramos como relacionar uma variação de sinal **dc** com a variação da resistência de superfície da amostra., ou seja, encontrar a constante de proporcionalidade entre  $\Delta dc$  e  $\Delta R_s$ .

É importante resaltar que toda a parte de deteção em fase usual do espectrômetro não poderia ser utilizada para as medidas, pois para que haja detecção no sistema

convencional de R.P.E é necessário o campo de modulação, parâmetro este que não queriamos presentes em nossas medidas.

Por exemplo, as medidas nos compostos de Bi:2223 no estado misto, são extremamente sensíveis à amplitude e à frequência do campo de modulação. Como o objetivo do estudo destes materias era observar simplesmente os mecanismo de dissipação gerados pela dinâmica dos vórtices em resposta ao campo magnético da microonda, eliminamos o campo de modulação, a detecção em fase e utilizamos a detecção direta, eliminando qualquer problema de interpretação, como por exemplo atribuir efeitos de dissipação à resposta dos vórtices ao campo da microonda, quando na verdade os efeitos gerados são respostas dos vórtices ao campo de modulação.

Medidas de absorção de microonda sob efeito do campo de modulação são estudados em outro tipo de técnica denominada MMMA (Magnetically Modulated Microwave Absortion).[29].

Uma vez descrito como foi obtido o nosso parâmetro de medida experimental que é proporcinal a absorção de microonda na cavidade, passamos agora a narrar a sistemática utilizada em nossos experimentos.

#### 3. b) Descrição dos experimentos

Antes que todas as medidas presente neste trabalho fossem realizadas, nós dedicamos algum tempo a calibração do espectrômetro, para um melhor aproveitamento do equipamento no tipo de medidas que nos interessava. Todos os fatores que influem nas medições tais como condições de acoplamento ( casamento de impedância entre a guia de onda e a cavidade), potência de micronda, massa de amostra e a utilização ou não do "Referencial

Arm") foram devidamente testados para conseguir as melhores condições para a as nossas medições.

- Potência de Microonda de 1mW
- Condições de acoplamento de modo a gerar para a potência de 1mW, uma sinal de de 2500 mV, para o sistema cavidade-amostra a 300 K.
- massa da amostra por volta de 20 mg.
- sem "referencial arm".

Para alguns casos pode-se tentar melhorar a sensibilidade do sinal aumentado a quantidade de amostra ou a potência e variando a condição de acoplamento de modo a manter os mesmos 2500 mv de sinal **dc** a temperatura ambiente.

Após colocarmos a amostra na cavidade os padrões acima são estabelicidos permanecendo inalterados durante toda a realização do experimento, garantindo assim que qualquer variação do sinal **dc** é resultado de uma variação no mecanismo de absorção do sistema cavidade-amostra. O sinal de "background" relativo à absorção da cavidade foi devidamente estudado em função do campo e da temperatura para serem utilizados no cálculo de  $R_s$  e para termos certeza da origem dos fenômenos de absorção. Este sinal de "background" foi também um parâmetro importante na determinação da massa da amostra, potência e do acoplamento que foram utilizados, para garantir medidas a baixas temperaturas com sinais superiores ao de "background". Há trabalhos que vêm sendo realizados, onde se utilizam cavidades de baixíssimo nível de absorção de microonda para contornar este problema.[16].

Em todas as medidas de absorção de microonda realizadas neste trabalho foi utilizado o mesmo aparato experimental.

Usamos o espectrômetro de R.P.E adaptado já descrito, implementados com dois tipos de sistema de temperatura. Um sistema é baseado em um fluxo controlado de gás hélio e um pequeno aquecedor. A intensidade do fluxo de hélio pode ser controlada através de um fluxômetro que se localiza após a circulação do gás pelo sistema, ou através de uma válvula agulha situada na saída da linha de transferência. (fig- 3a.3). A escolha da temperatura é feita através de um controlador de temperatura que possibilita a variação da corrente que passa pelo aquecedor. Existe um indicador de temperatura que dá a temperatura bem próximo ao aquecedor, servindo para a referência do controlador. A temperatura dada com da amostra é lida em outro indicador que está situado a  $\pm 1$  cm da amostra. Estimou-se que a diferença entre a temperatura deste ponto e a temperatura real da amostra é de 1 K, quando a temperatura está estabilizada. A estabilização de temperatura para este sistema é conseguido em  $\pm 1$  K, e consegue-se variar a temperatura de 300 a 7.4 K. Este sistema de controle de temperatura e um sistema comercial da marca *Air Productos and Chemicals.* 



Itens adicionas necessários:

- I. Dewar de Hélio de 30 litros
- 2.Cilindro de Hélio gás
- 3.Regulador de pressão
- 4. Manômetro de mercúrio
- 5.Manômetro de mercúrio
- 6.Bombas de vácuo
- 7.Controlador de Temperatura
- 8.Indicador de Temperatura

Fig. 3a.3-Esquema do sistema de controle de temperatura de fluxo de hélio que permite variar a temperatura de 7.4 a 300 K

O segundo sistema é baseado num criostato com um dewar de quartzo no seu interior, no qual se deposita hélio líquido.(fig.3a.4). Com uma bomba de vácuo acoplada pode-se variar a temperatura de 4.2 a 1.7 K, com este sistema.

Uma vez já descrito o espectrômetro adaptado, os sistema de controle de temparatura e as variáveis padrão, vamos nos ater agora a sistemática dos experimentos.

Vamos começar descrevendo os experimentos realizados com o composto de Bi:2223. Foram realizadas medidas destes materias em forma de pó e em cerâmica. A massa de Bi:2223 cerâmico foi de 70 mg, bem acima do parâmetro escolhido para padrão(não se desejava partir a amostra). Por isso melhorou-se o acoplamento de

modo ao nível **dc** permanecer por volta de 2500 mV para T = 300 K e potência igual 1mW. A massa de pó utilizada deste mesmo composto foi  $\cong$  10mg.

Estes compostos utilizados foram bem caracterizados por difração de raio-x e análises metalográficas[6]. Apresentaram estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede a =  $5.51 \pm 0.01 \text{ A}^0$ , b =  $5.19 \pm 0.01 \text{ A}^0$  e c =  $37.28 \pm 0.03 \text{ A}^0$ , e temperatura de transição para resistividade a campo zero T<sub>C</sub> = 109 K.

Ao iniciarmos o experimento, coloca-se a amostra dentro de um tubo de quartzo e coloca-se o tubo dentro da cavidade, de modo que a amostra se localize no centro da cavidade. Ajusta-se o acoplamento da cavidade para termos 2500 mV de sinal **dc** a T = 300 K e P= 1mW. A partir daí estamos prontos para realizar o experimento, lembrando que estamos com o Kystron no modo "operation", emitindo uma frequência fixa com correções dadas pelo CAF, de acordo com a variação da frequência de ressonância da cavidade. Mantendo a potência e as condições de acoplamento constantes, qualquer variação do nível **dc** reflete a variação da absorção pela cavidade.

Neste composto de Bi:2223 foram realizadas medidas de nível **dc**, ou seja, absorção, em função do campo magnético externo e em função da temperatura.

As medidas em função de campo foram realizadas para  $T < T_C$ , foram todas realizadas a ZFC (zero field cooling), ou seja, esfriou-se a amostra sem campo até a temperatura desejada, e então colocou-se a campo variando de 0 a 1.4 T. Para as medidas em função da temperatura colocou-se campo fixo desejado para amostra à temperatura ambiente e então esfriou-se a amostra, varrendo o intervalo de temperatura desejado. Para as medidas em função do campo sob diferentes potências, seguiu-se o mesmo procedimento:

Escolhido o valor da potência de funcionamento do Kystron, acertava-se as condições de acoplamento para termos 2500 mV de sinal **dc** a temperatura ambiente e esfriava-se a amostra até a temperatura desejada e fazia-se a

varredura de campo. Para trocarmos o valor da potência, subia-se a temperatura até a ambiente, variava-se a potência, ajustava-se o acomplamento e voltava-se a esfriar o sistema.

Para os compostos de La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> também foram realizados experimentos de sinal **dc** em função da temperatura para um campo magnético fixo aplicado e em função do campo para uma dada temperatura. Seguiu-se o mesmo procedimento descrito para as medidas dos compostos de Bi:2223, salvo as preocupações relativas às propriedades supercondutoras, como o fato de subir acima de T<sub>C</sub> após cada medida de sinal **dc** verus campo magnético aplicado.



# Fig-3a.4-Esquema simplificado do criostato com hélio líquido usado para medidas no intervalo de temperatura de 1.7 a 4.2 K.

As amostras dos compostos  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  foram todas fornecidas pelo Prof. Dr. S. Oseroff, da San Diego State University, San Diego, California, USA. Para estes compostos foram feitas medidas de magnetização em função de temperaura e em função do campo, para gerar subsídios para o entendimento do comportamento magnético destes compostos e de como sua natureza magnética poderia influir os mecanismos de absorção ressonante e não ressonante (variação de R<sub>S</sub>).As medidas de magnetização foram realizadas usando um magnetômetro comercial tipo SQUID da *Quantum Design*.

#### 4a) Estimativa do valor absoluto de R<sub>S</sub>

Apesar de neste trabalho não estarmos interessados no valor absoluto de R<sub>s</sub>, mas sim no seu comportamento qualitativo, nesta secção vamos estimar o valor absoluto de R<sub>s</sub> e a constante de proporcionalidade entre a diferença [1/Q - 1/Q<sub>bg</sub>] e  $\Delta dc$ , ou seja, a variação de uma unidade em 1/Q, significa quantos mV no nosso parâmetro dc.

Utilizando a equação 2a.35 e o valor típico da resitividade nos grãos para o composto Bi:2223 de 200 $\mu$ \Omega.cm (T = 300 K), a frêquencia de 9.3 GHZ encontramos o valor de R<sub>s</sub> (T=300 K). :

# $R_{\rm s}=0.17~\Omega$

O valor acima é da mesma ordem dos valores encontrados em [4] para o composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Vamos utilizar este resultado para estimar a constante de proporcionalidade entre a diferença [ $1/Q - 1/Q_{bg}$ ] e  $\Delta dc$ .

Realizamos para o composto Bi:2223 em pó diveras medidas do nível **dc** com e sem amostra na cavidade para potência de 1mW.

Nós encontramos um  $\Delta dc = 280 \pm 20$  mV. Como sabemos este sinal é proporcional a 1/Q, então de acordo com a equação 2a.37 podemos escrever:

$$R_{S} = \Gamma_{g} C_{cal} \Delta dc$$
<sup>[4a.1]</sup>

Assim pelos nossos cálculos, o produto  $\Gamma_g$  .C<sub>cal</sub> vale aproximadamente 6,0.  $10^{-4} \Omega/mV$ .

Utilizando valores típicos para  $\Gamma_{g}$ , da ordem de  $10^{4}$  [16], encontramos um constante de calibração  $C_{cal}$  vale aproximadamente 6.0.  $10^{-8}$  mV<sup>-1</sup>. Isto significa a variação de 1 mV representa 6.0.  $10^{-8}$  unidades de 1/Q.

# Bi:2223

Como foi descrito na secção 3b, realizamos experimentos com o composto Bi:2223 cerâmico e em pó. Foi estudada a dependência do nível de absorção de microonda pela amostra (sinal dc, proporcional a resistência de superfície) com a temperatura, para diferentes campos magnéticos aplicados e principalmente a dependência com o campo magnético para diferentes temperaturas.



#### Gráfico1-Comparação entre a curva de resistividade versus temperatura tomada com o método convencinal de quatro pontos e a curva de Resistência de Superfície medida utilizando a nossa técnica de absorção de microonda.

Afim de nos familiarizarmos com a utilização da nossa técnica em supercondutores, realizamos primeiramente a medida a campo zero do nível de absorção de microonda como função da temperatura. Como já foi descutido na seccão 3b, mantendo-se a potência e as condições de acoplamento constantes, a variação do nível de absorção, sinal **dc**, reflete a variação da resistência de

a variação do nível de absorção , sinal dc, reflete a variação da resistência de superfície da amostra. No gráfico 1, a título ilustrativo comparamos a variação da resistência de superfície (R<sub>s</sub>) , normalizada para T=300 K, com a dependência com a temperatura de resistividade dc ( $\rho$ ), também normalizada para o seu valor a T=300 K. No gráfico-1 notamos para T< T<sub>C</sub> =109 K[6] o nível de absorção cai, ficando para baixas temperaturas pouco superior ao nível de absorção da própria cavidade, que foi subtraído dos dados mostrados no gráfico-1. Para T=7.4 K, o nível dc vale aproximadamente 5% seu valor a temperatura ambiente.



Gráfico2-Absorção de microonda versus temperatura para diferentes campos aplicados.

Realizando o mesmo experimento para campo magnéticos H= 5 e 10 kG, vemos que para 30 K <T<110 K, a presença do campo magnético aumenta o nível de absorção.(gráfico-2). Como sabemos um campo magnético suficiente introduz vórtices no material supercondutor, e a resposta dos vórtices ao campo de microonda pode gerar efeitos dissipativos. Para termos mais clareza da origem dos efeitos dissipativos no estado misto passamos a realizar experimentos de nível de absorção de microonda em função do campo aplicado, para diferentes temperaturas T<T<sub>C</sub>. Os resultados destas medidas estão ilustrados no gráfico-3. Como já foi discutido em 3b, estas medidas foram todas ZFC, ou seja, a amostra foi resfriada a campo zero, e numa dada

temeperatura, variou-se a campo magnético aplicado do seu valor remanente(por volta de 60 gauss) até 1.4 T. No gráfico-3 é possível observar dois comportamentos do nível de absorção em função do campo, para distintas temperatura. Um efeito de aumento de absorção com a aplicação do campo magnético para baixo campo H<2000 gauss que vai diminuindo de intensidade com a temperatura e uma variação de comportamento qualitativo para altos campos com o aumento da temperatura.



#### Gráfico3-Absorção de microonda em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas, para o composto cerâmico de bi:2223.

O comportamento a baixo campo pode ser explicado considerando a estrututa granular dos materais supercondutores cerâmicos, nos quais os grânulos do material estão ligados uns aos outros por acoplamento Josephson fraco, possuindo um material de pior "qualidade"supercondutora entre eles[30]. O efeito de aumento de absorção para baixo campo pode então ser explicado pela dissipação relativa aos vórtirces Josephson inter-grãos. Para altas temperaturas e altos campos temos o comportamento relativo aos vórtices de Abrikosov, no interior dos grãos.. Para confirmar esta idéia realizamos o mesmo experimento(gráfico-4) para composto cerâmico e em pó, onde a inomogeneidade é removida. Vemos que o efeito a baixo campo desaparece para as medida no composto em pó e para altos campos as medidas de pó e cerâmica praticamente coincidem. Para nos livrarmos da influência do material

inter-grãos, passamos a realizar todas as medidas do composto Bi:2223 em pó, já que até hoje não se conseguiu crescer este composto em monocristais.



#### Grafico4. Comparação entre o comportamento da absorção de microonda para o composto Bi:2223 cerâmico e em pó. A grande absorção de microonda a baixo campo para o composto cerâmico, mostra um efeito de inter-grãos.

Para o composto em pó, realizamos então medidas do nível de absorção **dc**, em função do campo, para diferentes temperaturas.(gráfico-5). Daqui para frente nos concentramos na interpretação da medidas apresentadas no gráfico-5. É possível notar a variação do comportamento qualitativo do nível de absorção de microonda em função do campo para distintas temperaturas.

Vamos nos concentrar primeiramente nas medidas a baixa temperaturaturas. Para T<  $\approx$  30 K encontramos uma comportamento anômalo para a nível da absorção de microonda em funcão do campo aplicado. Nessa região de temperatura encontramos uma diminuição do nível da absorção com aplicação do campo. Isto significa uma diminuição da resistência de superfície R<sub>s</sub> em funcão do campo, ou seja, uma magnetoresitência negativa. De acordo com a equação [2a.37] a diminuição de R<sub>s</sub> significa uma redução do comprimento de penetração complexo  $\overline{\lambda}_V$  ( $\omega$ ,B,T) , o qual sugere uma diminuição da mobilidade dos vórtices com o aumento do campo. Até onde temos conhecimento, este comportamento anômalo jamais foi observado anteriomente o que faz o seu entendimento bastante complexo e empolgante. Voltaremos a este ponto mas tarde.

Para ilustrar a mudança de comportamento qualitativo para T > 30K e T < 30K graficamos  $R_s(H = 1.4T) - R_s(H = 0T)$  em função da temperatura.(gráfico6)



Gráfico5-Absorção de microonda em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas. No destaque, a ampliação para baixas temperaturas, mostrado a região de pendente negativa.

Passamos agora a analisar os resultados obtidos para T>30 K. Veremos que para temperaturas entre 30 K e 60 K, os resultados obtidos se assemelham muitos as curvas obtidas por J.Owliaei et. al [4]. Isto sugere, a exemplo de [4]. a utilização do modelo de Coffey e Clem[17].

Como foi visto em 2a, o modelo de Coffey e Clem prevê para um experimento a temperatura e frequência fixa, um comportamento tipo raiz quadrada para a resitência de superfície  $R_s$  em função do campo aplicado, ou seja :

 $R_{S}(\omega, T, H) = f(\omega, T)\sqrt{H}$ 

Para fazermos contato deste modelo com nosso dados experimentais graficamos o nível de absorção em função do campo menos seu valor a campo zero para este intervalo de temperatura. Portanto o que estamos fazendo é analisando  $[R_S (H) - R_S(H=0)]^2$  em função do campo em busca de um comportamento linear.



Gráfico6-Diferença entre o valor de R<sub>s</sub> para um campo aplicado de 1.4T, e sem campo aplicado, para diferentes temperaturas.



Gráfico7-Dependência de [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)]<sup>2</sup> com o campo magnético para T=30 K. A linhas em cores são ajustes de curva para o comportamento linear, e o cruzamento entre elas define campo de "crossover" H<sup>\*</sup>(T).

Analisando os gráficos 7,8,10,11, 12, notamos que, a exemplo dos resultados de Shidrar et. al [3], uma simples linha reta nao descreve o comportamento de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético, mas sim duas retas com inclinações diferentes, com a mudança de inclinação ocorrendo em um dado campo H (T).

Para a temperatura T=40 K (gráfico9) graficamos puramente [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)] em função do campo, onde fica bastante evidente o comportamento  $C\sqrt{H}$  com coeficientes diferentes para H< H (T) e H> H (T).

Como vimos em 2a, J. Owliaei et. al [4] interpretaram H (T) como sendo o campo onde se dá uma mudança na dinâmica da rede de vórtices de um regime de "pinning"para um regime de "flux-flow". Nós discutiremos o significado da curva H (T) em nosso ponto de vista, mais adiante, onde mostraremos algumas curvas de um possível diagrama de fase para compostos supercondutores de alta anisotropia, em comparação com nossos resultados.



Gráfico8-Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=35 K.



Gráfico9 - [R<sub>S</sub> (H) - R<sub>S</sub>(H=0)] em função do campo magnético para T=40 K. AS linas coloridas representam os ajustes de curva para o comportamento  $\sqrt{H}$ .



Gráfico10- Dependência de [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)]<sup>2</sup> com o campo magnético para T=50 K.
Para as temperaturas T= 55K e T=60 K (gráficos 11 e 12, respectivamente) podemos observar que apesar de ser claro o "crossover" em H (T), o ajuste linear nao está muito bom para altos campos, ou seja, aparentemente não temos um comportamento simplesmente  $\sqrt{H}$ . Para T=70 K e T= 80 K (gráficos 13 e 14,respectivamente)) o ajuste linear para o comportamento de [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)]<sup>2</sup> torna-se claramente ineficaz para altos campo. No entanto a identifição de H (T), ainda pode ser feita. Analisando o comportamento a pequenos campos magnéticos é possível indentificar o campo de "crossover" H (T) separando um a comportamento ainda linear para [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)]<sup>2</sup> para H < H (T) de uma comportamento linear apenas para os campos mais de próximos de H (T).

Para mais altas temperaturas o comportamento  $\sqrt{H}$  deixa de existir para todo intervalo de variação de campo.



Gráfico11- Dependência de [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)]<sup>2</sup> com o campo magnético para T=55 K.



Gráfico12- Dependência de [R<sub>s</sub> (H) - R<sub>s</sub>(H=0)]<sup>2</sup> com o campo magnético para T=60 K.



Gráfico13- Dependência de  $[R_s (H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=70 K. No destaque a região para baixo campo onde é possível observar a mudança de comportamento em H<sup>\*</sup>(T).



Gráfico14- Dependência de  $[R_s(H) - R_s(H=0)]^2$  com o campo magnético para T=80 K. No destaque a região para baixo campo onde é possível observar a mudança de comportamento em H<sup>\*</sup>(T).

Chegamos então ao ponto de discutir qual o significado da curva  $H^*(T)$ . Para isto graficamos nossos pontos experimentais de  $H^*(T)$  e comparamos com medidas **dc** realizadas neste materias.(gráfico 15).

Os pontos vemelhos representam dados experimentais obtidos através de medidas de relaxação magnética realizada no composto Bi:2223. Estes pontos reprentam o valor de temperatura e campo para qual ocorrem transições de desacoplamento de vórtices, ou seja uma transição 3D-2D. Como foi discutido na secção 2b, através do estudo do comportamento da energia de ativação U<sub>0</sub>(T), pode-se determinar a temperatura de desacoplamento para um dado valor de campo magnético. Lembrando-se que um campo magnético aplicado perpendicular a plano ab cria vórtices bidimensionais (2D) "panquecas" nos planos de CuO<sub>2</sub>, as quais estão acopladas umas as outras magneticamente e via tunelamento Josephson entre as camadas. As flutuações térmicas causam aumento da defasagem entre "panquecas" de camada adjacentes, reduzindo o valor de K<sub>J</sub> e enfraquecendo do acoplamento Josephson entre os planos. Assim como a corrente crítica entre planos, a energia de ativação U<sub>0</sub> diminue com aumento da defasagem entre as "panquecas" de planos adjacentes com o acréssimo da temperatura. Na temperatura de desacoplamento T<sub>d</sub>, a corrente crítica se anula e a energia de ativação torna-se praticamente independente da

temperatura (para T>  $T_d$ , a dependência com a temperatura de  $U_0$  é relativa apenas à variação dos parâmetros supercondutores nas planos[5].



Gráfico-15- Plano HxT mostrando a curva de irreversibilidade[6], os pontos H\*(T) e os campos de desacoplamento H<sub>D</sub>, obtidos em medidas de relaxão magnética. A linha sólida representa a predição do comportamento H<sub>D</sub>  $\propto$  e<sup>-T</sup> dado em [31].

Analisando o gráfico-15 observamos que o nossos pontos H\*(T), estão bem abaixo da linha de irreversibilidade e estão bem próximos dos pontos relativos à transição de desacoplamento. Assim, podemos interpretar nosso campo magnético H\*(T) como o campo de "crossover"entre um regime 3D-2D. Este é um resultado muito interessante, que mostra a observação à frequência de microonda de uma mudança de regime de dissipação em três dimensões para um regime de dissipação relativo ao movimento das "panquecas" nos planos. O modelo Coffey-Clem não considera a transição desacoplamento, o que nos impede de realizar uma interpretação a exemplo do que foi realizado em [4] ao observar um "crossover" pinning-flow, interpretando H\*(T) como a linha de "depinning" em concordância com experimentos dc. No entanto, não temos dúvida de termos um comportamento  $\sqrt{H}$  para R<sub>s</sub> para o intervalos de temperatura 30<T<60 K, em todo intervaalo de campo e para T =70 K e T =80 K, para pequenos campos, e que o campo de crossover  $H^*(T)$  representa a transição de desacoplamento dos vórtices.

Para o comportamento T< 30 K podemos propor om modelo de "two level absortion"[32], que prevê uma diminuição da resistência de superficie com campo magnético para baixa temperaturas. e baixas frequências. Dentro deste modelo um estado de forte "pinning" pode ser caracterizado por uma grande número de configurações metaestáveis, e o "saltos" entre diferentes estados metaestáveis se tornam a contribuição principal para o comportamento de R<sub>s</sub>.

Como relacionar este modelo que prevê um comportamento magnetoresistivo para  $R_s$ , para baixas frequência com o observado neste trabalho, a frequências de GHz, será motivo de trabalhos futuros.

É claro que este utilização deste modelo é apenas uma idéia e estamos trabalhando para concluir as interpretações com todo cuidado por se tratar de um resultado inédito.

## La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

Nós realizamos neste trabalho medidas de absorção de microonda em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados e em função de campo para diferentes temperaturas. Para caracterização das propriedades magnéticas das amostras foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético e em função da temperatura em magnetômetro comercial de SQUID da Qantum Design, modelo MPMSR-2. Todas as amostras são cerâmicas e foram fornecidas pelo Prof. Dr. S. Oseroff da San Diego University, Califónia, U.S.A.

Inicialmente realizamos medidas de absorção de microonda em função da temperatura para campo zero e diferentes campos magnéticos aplicados. Estas medidas estão ilustradas nos gráficos 15,16,17,18 e 19.



Gráfico16-Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.2 T.

As amostras de  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  para X = 0, 0.33 e 0.50 (gráficos 16,17,18, repectivamente) apresentaram um pico no nível de absorção microonda, ou

seja, na resistência de superfície, nas medidas em função da temperatura. Na região de temperatura onde aparece o pico, um efeito do campo magnético no nível de absorção foi observado. No composto La<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.75</sub>MnO<sub>3</sub>(gráfico19) um pico na resistência de superfície foi observado porém sem nenhum efeito do campo magnético para todo intervalo de temperatura.



Gráfico17-Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.2 T.

De acordo com [8], como foi discutido em 2c, o pico na resistividade nas medidas dc e o efeito de magnetoresistência negativa acontecem quase sempre na região da temperatura de ordenamento ferromagnético destes materiais.



Gráfico18-Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.4 T.

Assim realizamos as medidas de magnetização nos nossos compostos afim de relacionar o comportamento magnético com o comportamento da resistência de superfície em função da temperatura.



Gráfico21-Dependência com a temperatura das curvas de magnetização dos compostos La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> submetidos a diferentes tratamentos térmicos. A temperatura de ordenamento ferromagnético T<sub>C</sub> é definida como o máximo na derivada dm/dt.



Gráfica22-Dependência com a temperatura das curvas de magnetização dos compostos LaMnO<sub>3</sub> submetidos a diferentes tratamentos térmicos. A temperatura de ordenamento ferromagnético  $T_C$  é definida como o máximo na derivada dm/dt.

Analisando os gráficos 16 e 22, para o compostos LaMnO<sub>3</sub>(como preparado), vemos que o pico da resistência de superfície e o efeito do campo magnético estão próximos à temperatura de ordenamento ferromagnético ( $T_C = 145 \text{ K}$ ) para este composto. O mesmo acontece para amostra La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (como preparada) onde a temperatura de ordenamento ferromagnético encontrada foi  $T_C = 263 \text{ K}$ . (gráficos 17,21)



Gráfico23-Dependência com a temperatura da magnetização do composto La<sub>0.50</sub>Ca<sub>0.50</sub>MnO<sub>3.</sub>

Para as medidas de magnetização versus temperatura para o composto  $La_{0.50}Ca_{0.50}MnO_3$ , encontramos nós pico na um curva de magnetização(gráfico23) na mesma região de temperatura em que um pico na absorção de microonda e o efeito do campo no seu comportamento foram observados. Nós não temos ainda a explicação para este pico, mas sugerimos a estrutura magnética é mais complicada, onde que para esta amostra ordenamentos ferro e antiferromagnéticos competem. Medidas de difração de raio-x e espectroscopia Raman realizados por grupos colaboradores no mesmo composto, mostraram uma transição de fase ortorrômbica-pseudocúbica na mesma região de temperatura dos picos de absorção e magnetização.

Nos concentrando por um momento nas amostras  $LaMnO_3(como preparada)$  e  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  (como preparada) nossos resultados são bastante semelhantes aos resultados obtidos por H.L Ju et al. [8] em medidas de

O pico de absorção acompanhou o deslocamento de  $T_C$  e o efeito do campo magnético diminuiu de intensidade (gráfico25). Pelas curvas de magnetização é possível notar que as amostras com maior quantidade de oxigênio apresentam maior magnetização de saturação, o que significa maior razão de concentração  $Mn^{+4}/Mn^{+3}$ . Em contrapartida as amostras que apresentaram  $T_C$  a mais baixa temperatura, mesmo com menor magnetização de saturação apresentaram maior efeito do campo magnético.



Gráfico25-Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.0 T.

Estes resultados são bastantes similares aos obtidos em medidas de resistividade dc [7,8,22], onde o efeito de magnetoresistência negativa aparece cerca da temperatura de ordenamento ferromagnético e maior quanto menor for o valor de  $T_c$ . Entretanto alguns resultados obtidos em nossas medidas medidas levantavam suspeitas sobre se o que estavamos vendo neste compostos poderia mesmo ser atribuídos ao comportamento da resistência de superfície da amostra. Por exemplo para a amotras LaMnO<sub>3</sub>-2 (como preparada), uma segunda amostra de LaMnO<sub>3</sub>, observou-se um efeito magnetoresistivo positivo acima da temperatura de ordenamento, fato nunca observado em medidas dc nestes materias (gráfico26). Esta medida foi repetidas várias vezes repetindo o resulado. Outra discordância entre nossas medidas com o comportamento da resistividade dc [8,22] em policristais

destes compostos é relativo ao valor do campo magnético utilizado. O maior valor que campo que alcançamos com nosso equipamento é H=1.4 T.

Se observarmos os graficos 15 e 23, podemos notar que campos ao redor de H=1.0 T são suficientes para "destruir"o pico de absorção. Em contrapartida nas medidas **dc** [8,22] campos da odem de 5.0 a 8.0 T eram utilizados para se observar o efeito magnetoresistivo na curva de resistividade. Pequenos efeitos como nos gráficos 16 e 24 seriam mais compatíveis com o valor de campo que nos utilizamos.



Gráfico26-Absorção de Microonda em função da temperatura a campo zero e para H = 1.0 T.

Para temos certeza se os resultados dos gráficos 16 e 24 eram uma propriedade exclusiva de medidas na frequência de microonda ou se havia alguma contribuição na absorção não relativa à variação da resistência de superfície, passamos a fazer medidas de absorção em função do campo magnético para temperaturas fixas, para os compostos que apresentavam maior efeito de campo.

Em busca de um comportamento a exemplo da fig.2c.1 para T=110 K, ou seja próximo ao pico de absorção para este composto, realizamos a medida de absorção versus campo para a amostra LaMnO<sub>3</sub>( como preparada)(gráfico 27). Observando o gráfico 26, notamos um aumento da absorção para H< 4000 G, em relação a seu nível a campo zero, seguida de uma queda e uma saturação.

com cuidado o gráfico 27, notamos também que a curva é simplesmente a linha de ressonância deslocada para baixo campo.

Fazendo o experimento de absorção de microonda em função do campo para a amostra LaMnO<sub>3</sub>-2(como preparada), obtemos o resultado mostrado no gráfico29. Neste gráfico a posição da linha de base da ressonância é dada pela valor de temperatura, e percebemos então que o "degrau" existente no gráfico29 é mesmo relativo ao comportamento de  $R_s$ . No entanto é impossível definir se a diferença entre a curva com ou sem campo no gráfico 26, é uma inclinação da linha de base, ou é, consequência do comportamento da linha de ressonância. Chegamos ao ponto então de discutirmos o comportamento da linha de ressonância para entendermos nossos resultados.

As amostras mais ferromagnéticas ( com maior magnetização de saturação) como as amostras LaMnO<sub>3</sub> (annealing em O<sub>2</sub>), La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (como preparada) ou LaMnO<sub>3</sub> -2 possuem uma transição de ordenamento mais estreita do que as amostras menos ferromagnéticas LaMnO<sub>3</sub> (como preparada) e La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> ("annealing" em argônio). A ressonância ferromagética nestes compostos estão associadas ao sistema Mn<sup>+3</sup> - O - Mn<sup>+4</sup> acoplados via interação de dupla-troca. A intensidade da ressonância para este caso e muito superior à linha de ressonância associadas aos íons Mn<sup>+3</sup> ou Mn<sup>+4</sup> isolados, para o caso dos compostos antiferromagnéticos [27]. A linha de ressonância associada ao sistema  $Mn^{+3}$  - O -  $Mn^{+4}$  ao se aproximar da transição de ordenamento sofrem um alargamento e um deslocamento a baixo campo que perdura durante todo o intervalo da transição. Assim, nas amostras de transições mais largas, a linha se desloca até mais baixas temperaturas causando grandes variações no nível de absorção a campo zero. Nos compostos mais ferromagnéticos, como a transição a mais aguda o deslocamento da linha é menos influente na absorção a campo zero permitindo identificar o comportamento dos gráficos 17, 25, 26, como relativo a variação da resistência de superfície. A variação da linha da base no gráfico-29, não deixa dúvidas a respeito. Outro resultado interessante é relativo ao comportamento da curva de absorção em função da temperatura para a amostra La<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.75</sub>MnO<sub>3</sub> (gráfico 19). Esta amostra, para medidas de absorção direta, não apresenta ressonância. Portanto todo comportamento da curva só pode ser atribuído à variação da resistência de superfície da amostra. Os picos da amostras onde foi possível indentificar o comportamento da resitência de superfície, é atribuído à transição de isolante para metal observados nestes materais na região da temperatura de ordenamento.[8,22]. No entanto, quanto à diferença das curvas com e sem campo aplicado, não se pode afirmar que é devido a uma inclinação da linha de base, ou seja, uma variação de R<sub>s</sub> com o campo magnético, ou é apenas influência da linha no

valor do nível de absorção a campo zero. Nossos resultados mostram que a aplicação da técnica desenvolvida neste trabalho deve ser tratada com muito cuidado ao ser utitlizada em materias magnéticos, a menos que a ressonância seja localizada, ou se consiga eliminar a ressonância das medidas. Estamos trabalhando para isto.

## 5) Conclusões e Perspectivas Futuras.

Como primeiro ponto a se ressaltar deste trabalho, podemos discutir a adaptação realizada no nosso espectrômetro de E.P.R. Sem prejudicar seu uso convencional, conseguimos implementar um maneira sistemática de se utilizar o espectrômetro para estudar variações do fator de qualidade (Q) da cavidade, relativos ao comportameno da resitência de superfície da amostra.

Nós usamos como parâmetro de medida o sinal **dc** proveniente do cristal detector, e conseguimos um estudo sistemático do comportamento da resistência da superfície livres do efeito do campo de modulação e detectando a absorção direta.

Como exemplo das possíveis aplicações desta técnica realizamos experimentos em dois compostos : o supercondutor de alta-temperatura crítica  $Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_{10}$  e os compostos de magnetoresitência negativa gigante  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ , no entanto ,obviamente, esta técnica não se aplica somente a estes compostos.

Nos estudos do comportamento do nível de absorção em função do campo magnético aplicado no composto  $Bi_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3O_{10}$  em pó observamos diferentes comportamenos que refletem mudança da dinâmica da rede de vórtices. Para T< 30 K encontramos um comportamento anômalo para o nível de absorção, que diminue de valor com o aumento no campo magnético aplicado. Isto significa uma diminuição da resistência de superfície com o campo, ou seja, em efeito de magnetoresistência negativa. O modelo de "two-level absorption" prêve este comportamento para baixa frequência e estamos estudando como podemos extendê-lo para nossos experimentos.

Para para T>30 K nós mostramos que temos dois comportamentos  $\sqrt{H}$  previstos pelo modelo de Coffey-Clem, com coeficientes diferentes para H< H\*(T) e H> H\*(T). O campo de crossover H\*(T) foi identificado como o campo de desacoplamento dos vórtices, ou seja, um ponto de transição de um regime de dissipação 3D para 2D.

Para os compostos de magnetoresistência negativa gigante  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  as medidas de absorção de microonda em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados, e em função do campo para diversas temperaturas mostraram que para alguns destes compostos, como LaMnO<sub>3</sub>-2(como preparda ) e  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ , foi possível observar através do comportamento de R<sub>S</sub> uma transição isolante-metal próximo à temperatura de ordenamento ferromagnético. Porém nestas medidas não foi possível observar o efeito de magnetoresistência negativa devido à grande absorção de microonda em forma ressonante, proveniente da linha de ressonância ferromagnética atribuída ao sistema  $Mn^{+3}$ -O-Mn<sup>+4</sup> acoplado via interação de dupla-troca.

Este resultado ilustra uma dificuldade que pode ocorrer nos estudos de resistência de superfície em materias magnéticos, aplicando nossa técnica, ou seja, na frequência de microonda. A linha de ressonância se não for bem localizada, pode acarretar efeitos de absorção de microonda de forma ressonante que podem ser confundidos com variação de  $R_s$ , gerando uma falsa interpretação.

Como perspectivas futuras, uma vez a técnica desenvolvida, pretendemos continuar com o estudos de materias supercondutores estudando monocristais em diferentes orientações em relação aos campos de microonda e fixo.

Continuaremos com os estudos dos compostos de magnetoresitência gigante procurando maneiras de se conseguir separar bem os efeitos de variação de  $R_s$ . Mas como ponto importante deste trabalho ressaltamos o desenvolvimento da técnica que pelos nossos próprios resultados podem trazer excelentes informações sobre o comportamento das propriedades físicas dos materias na frequência de microonda.

## 6) Referências

[1] Y. Matsuda, N.P. Ong, Y.F. Yan, J.M. Harris, and J.B. Peterson, Phys. Rev. B 49, 4380 (1994).

[2] H. A. Blackstead, D. B. Pulling, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey,

[3] H. Jiang, T. Yuan, H. How, A. Widom, C. Vittoria, D. Chrisey, J. Horwitz, and A. Drehman, Phys. Rev. B 49, 9924 (1994).

[4] J. Owliaiei, S. Sridhar, and J. Talvacchio, Phys. Rev. Lett. 69, 3366 (1992).

[5] Y. Kopelevich, S. Moehlecke, and V. V. Makarov, Physica C. 249,144 (1995)

[6] Y. Kopelevich, S. Moehlecke, and J. H. S. Torres, Phys. Rev. B 49, 1495 (1994).

[7] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnack, L. H. Chen, and R. Ramesh, Science

[8] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, and R. L. Greene, Phys. Rev. B 51,6143 (1995).

[9] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, P. G.Radaelli, M. Marezio, and B. Batlog, Phys. Rev. Lett. 75, 914 (1995).

[10] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, Lett. to Nature 373,407 (1995).

[11] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. 74, 5144 (1995).

[12] D. Saint James, E. J. Thomas, and G. Sarma, Type II Superconductivity (Pergamon, New York, 1969).

[13] P. G. de Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966).

[14] P. J. Pagliuso, C. Bustamante, V.Casas, trabalho experimental desenvolvido durante um curso de supercondutividade no CAB-Bariloche-Ar.

[15] J. E. C. Willuans, Superconductivity and its Aplications (Pion Limited, London, 1970).

[16] S. Sridhar and W. Kennedy, Rev. Sci. Instrum. 59, 531 (1988).

[17] Mark W. Coffey and Jhon R. Clem, Phys. Rev. Lett. 67,386 (1991).

[18] S. Sridhar et al, Phys. Rev. Lett. 68, 2220 (1992).

[19] G. Pari, S. Mathi Jaya, G. Subramoniam, and R. Asokamani, Phys. Rev. B 51, 16575 (1995).

[20] E. O. Wollan, and W. C. Koehler, Phys. Rev. 100, 545 (1995).

[21] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, Phys. Rev. Lett. 71, 2331 (1993).

[22] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao, J. Solid State Chem. 114, 297 (1995).

[23] C. Zener, Phis. Rev. 81, 440 (1951).

[24] P. W. Anderson, and Hasegawa, Phys. Rev. 100, 675 (1955).

[25] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).

[26] S.V. Vonsovskii, Ferromagnetic Resonance (Pergamon Press, New York 1966).

[27] S.B. Oseroff, C.Rettori, J. Singley, D. Kidwell, submetido para Phys. Rev. B.

[28] Charles P. Poole, Jr., Electron Spin Resonce (Interscience Publishers, New York, 1964).

[29] R. Karin, R. Seed, S.A. Oliver, A. Widon, C. Vittoria, IEEE TRANSACTIONS MAGNETICS, vol. 25, 3221, (1989).

[30] A. K. Tagantsev et. al Phys. Letl. A, 140, 127 (1989).

[31] G. Deutsher and A. Kapituliait Physica A 168, 338 (1990).

[32] A.E. Koshelev and V.M. Vinokur Physica C 173 (1991) 465-475.

## Abstract

Microwave absorption experiments are specially important to study compounds whose the behavior of the surface impedance  $(Z_s)$  can reveal interesting physical properties of the samples at the microwave frequency.

In the special case of the superconductor materials the response of the vortices to the microwave magnetic field can generate dissipation effects that are studies by the changes of the surface resistance ( $R_s$ ) of the sample. It's can give information about the possible vortices dynamics and the interaction between the vortices and the superconductor medium.

In this work, we adapted our EPR spectrometer to make possible the study of the behavior of  $R_S$  without any prejudice to the conventional use of the EPR spectrometer.

We have used as measurement parameter the dc signal originating of the detector crystal that is proportional to the inverse of the quality factor of the cavity (Q) and what means proportional to the R<sub>s</sub>.

We have performed measurements of the dc signal related to the absorption in the cavity for the powered and bulk Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> high-T<sub>C</sub> superconductor and the bulk La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> compounds that have been intensively studied recently for showing colossal magnetoresistance near of the ferromagnetic transition.

The study of the absorption level as a function of the applied magnetic field at different temperatures for the powered  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  samples show different behaviors that reflect changes of the dynamics of the vortices lattice.

For  $T < \sim 30$  K we found an unusual behavior for the absorption level that seems to decrease when the applied magnetic field increase. It could be mean a decrease of the surface resistance with the applied magnetic field or a negative magnetoresistance effect.

Coffey-Clem studied the response of the vortices to the ac magnetic field. They developed a model that predicts a  $\sqrt{H}$  behavior for microwave absorption experiments at fixes temperatures as a function of applied magnetic field (H).

For T> ~30 K we show that there are two  $\sqrt{H}$  behaviors with different coefficients for H > H<sup>\*</sup>(T) and H < H<sup>\*</sup>(T). The crossover field H<sup>\*</sup>(T) was identified as a field of the vortices decoupling or the point of the crossover of the 3D dissipation regime to a 2D dissipation regime.

For the CMR La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> compounds we have performed measurements of microwave absorption as a function of temperature for different applied magnetic fields and as a function of magnetic field at various temperatures. In some of these compounds we have found an insulating-metal transition near of the ferromagnetic ordering. However, in these measurements we have not be able to found the negative magnetoresistance in R<sub>s</sub> behavior due the existence of a large resonant microwave absorption originating in the ferromagnetic resonance lines that probably results from Mn<sup>+3</sup>-O-Mn<sup>+4</sup> system coupling by double exchange interaction.